

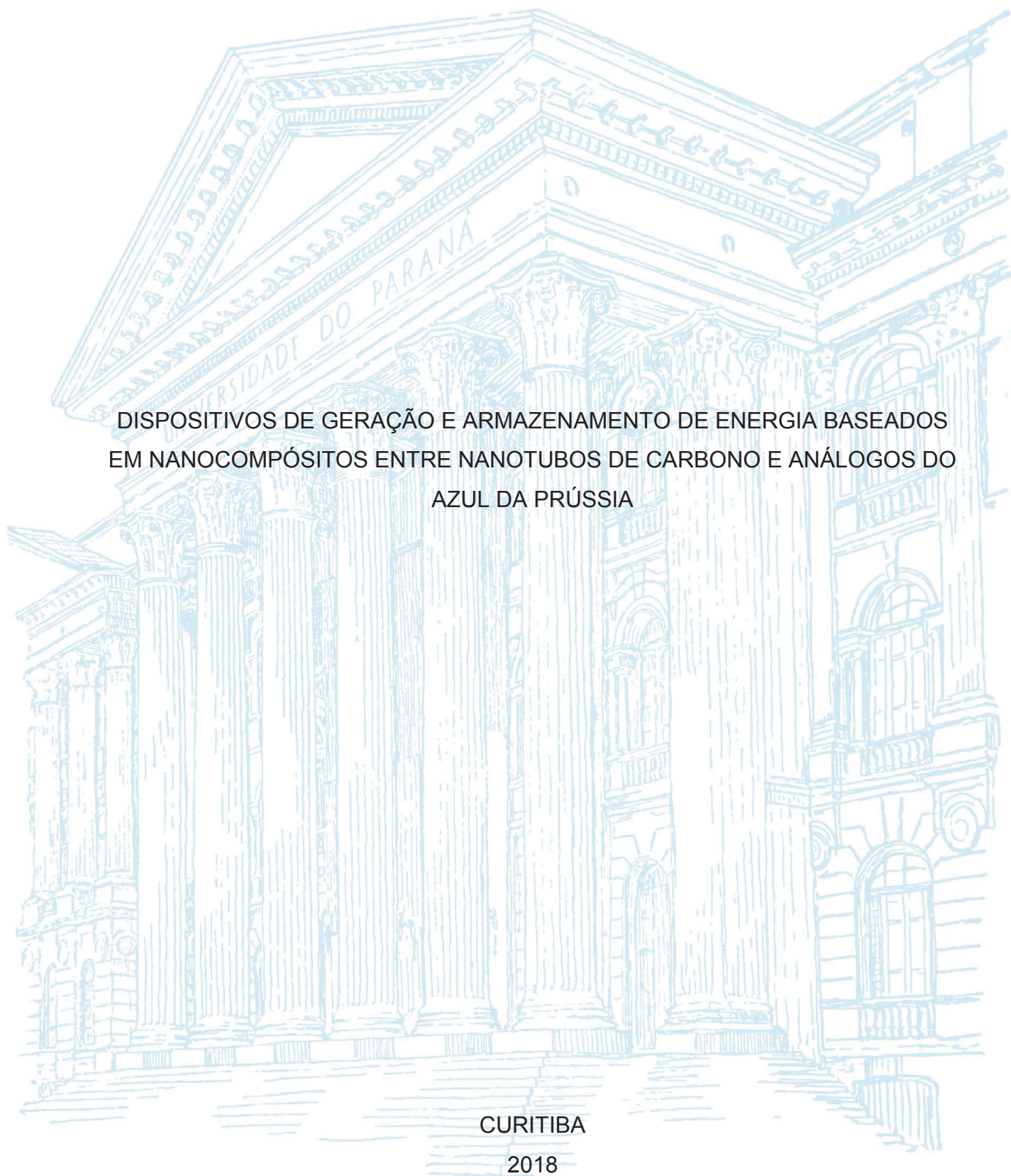
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SAMANTHA HUSMANN

DISPOSITIVOS DE GERAÇÃO E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA BASEADOS
EM NANOCOMPÓSITOS ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO E ANÁLOGOS DO
AZUL DA PRÚSSIA

CURITIBA

2018



SAMANTHA HUSMANN

DISPOSITIVOS DE GERAÇÃO E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA BASEADOS
EM NANOCOMPÓSITOS ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO E ANÁLOGOS DO
AZUL DA PRÚSSIA

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

H971d

Husmann, Samantha

Dispositivos de geração e armazenamento de energia baseados em nanocompósitos entre nanotubos de carbono e análogos do azul da Prússia / Samantha Husmann. – Curitiba, 2018.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin.

1. Azul da Prússia . 2. Nanotubos de carbono. 3. Célula solar. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zarbin, Aldo J. G. III. Título.

CDD: 543

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214


TERMO DE APROVAÇÃO

**DISPOSITIVOS DE GERAÇÃO E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA
BASEADOS EM NANOCOMPÓSITOS ENTRE NANOTUBOS DE
CARBONO E ANÁLOGOS DO AZUL DA PRÚSSIA**

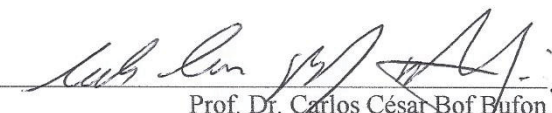
por

SAMANTHA HUSMANN

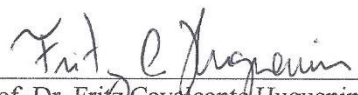
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



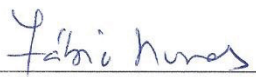
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Orientador
Dep. de Química – UFPR




Prof. Dr. Carlos César Bof Bufon
Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais – LNNano



Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin
Dep. de Química – USP



Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Herbert Winnischofer
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 31 de agosto de 2018.

À minha família e ao Dion,
com toda a minha gratidão,
dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Prof. Aldo pela orientação e pela amizade durante toda a minha trajetória acadêmica, desde a iniciação científica até o doutorado; por me permitir fazer parte de seu grupo por tantos anos, onde eu aprendi muito mais do que ciência; por ser paciente com a minha teimosia e por confiar no meu trabalho.

Ao Prof. Robert A. W. Dryfe pela colaboração e supervisão durante o período de estágio sanduíche na The University of Manchester-UK.

Aos professores Dr^a Lucimara Roman, Dr. Herbert Winnischofer e Dr. Fábio Nunes, pela participação e contribuições na banca de exame de qualificação.

Aos professores Dr. Herbert Winnischofer, Dr. Fábio Nunes, Dr. Fritz Cavalcante Huguenin e Dr. Carlos Cesar Bof Bufon pela participação e contribuições na banca de defesa de tese.

À Prof^a Dr^a Elisa S. Orth pelas discussões e contribuições no desenvolvimento da parte cinética do trabalho e pela amizade.

Ao meu companheiro e melhor amigo, Dion, por saber me fazer rir em qualquer situação, comemorar minhas conquistas, aguentar minhas reclamações e mau humor, me apoiar sempre, mesmo quando isso significa privar-se, por me elogiar mesmo nos meus piores dias e me sentir amada incondicionalmente. Por ter topado adotar um cachorro e cuidar dela e da nossa casa enquanto eu estava longe; por se doar, eu te amo.

Aos meus pais, pelo amor e pelo apoio incondicional, por nunca duvidarem de minhas escolhas e sempre me incentivarem, por me proporcionarem todas as comodidades a seu alcance para eu chegar até aqui.

À minha irmã pelo apoio e por fazer o papel dobrado de filha enquanto eu estava fora.

Aos meus avós, por todas as lições de vida e humildade (e por manter minha geladeira cheia).

À Kira, por dividir a cobertinha de microfibra.

À toda família GQM que se renovou inúmeras vezes nesses anos, mas que serão sempre grandes amigos, em especial àqueles que estiveram no grupo durante o período do doutorado: Victor, Rodrigo, Eduardo (mascote), Jéssica, Laís, Leandro, Ari, Dani, João, Camila (Nipo), Fabio, Carol, Hiany, Adir, Karol, Jonathan, Bruna, Cristian, Naiane, Yane – obrigada pelas discussões científicas e não científicas, pelos churrascos organizados, pelo repertório musical variado, pelas centenas de cafés compartilhados e por tantas outras coisas que tornam o trabalho do dia-a-dia mais leve.

A todos os amigos do Grupo de eletroquímica de Manchester (*Manchester Electrochemistry Research Group*) e do centro de materiais nanoporosos: Aranza, Sam (old

Sam), Pawin, Wisit, Lewis, Melodie, Andnet, Richard, Bala, Hollie, - pela ajuda diária no laboratório, pelo café horroroso, pelo choque cultural, por me fazerem acreditar que eu sei jogar basquete e por todos os Friday Pubs. Com certeza meu trabalho não seria possível sem vocês.

A todos os colegas do DINE, principalmente à Prof^a Lucimara, ao Nicholas, Lucas e Mayara pela ajuda com as medidas de fotovoltaico.

Aos amigos do DQ, em especial do LabQAM, pelos anos de laboratório compartilhado e do Labsense por tantos churrascos organizados.

A todos os amigos que fiz e que reencontrei durante o estágio sanduíche, por toda a ajuda, companhia, parceria, viagens e momentos de diversão que diminuíram a saudades do Brasil, em especial às minhas flatmates Laura, Jessica, Annemijn e Shreshta, e aos brazucas Priscilla, Duda, Leopoldo, Bianca, Téo, Tati, Gláucio, Michelle, Flávia, Liane e Gustavo.

Aos amigos de Curitiba e São Bento do Sul, que em algum momento participaram de um churrasco, dividiram uma cerveja, deram risada ou contribuíram de alguma forma para garantir os bons momentos essenciais.

Ao Departamento de Química da UFPR.

À Universidade Federal do Paraná.

À The University of Manchester.

À CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

Este trabalho consiste na preparação de filmes finos de compósitos formados por nanotubos de carbono (NTCs), TiO_2 , azul da Prússia (AP) e seus análogos (AAP) visando aplicações em dispositivos de geração e armazenamento de energia. Filmes do tipo NTC/AP foram preparados por três rotas distintas: i) o AP foi sintetizado quimicamente através de uma reação de decomposição em interface líquido-líquido (L/L). As condições reacionais foram otimizadas para a obtenção de um filme com melhor desempenho eletroquímico. Os NTCs mostraram ser essenciais na formação do AP. Os materiais foram avaliados quanto à sua capacidade específica e o melhor deles empregado como cátodo de baterias aquosas de íons potássio. Dispositivos do tipo *coin cell* foram construídos com eletrodos de carbono ativado, atingindo capacidades de 46 mAh g^{-1} e densidades de energia e potência de $33,75 \text{ Wh kg}^{-1}$ e $194,4 \text{ W kg}^{-1}$, respectivamente; ii) através da polarização da interface L/L contendo filmes de NTCs, um compósito NTC/AP autossustentado e eletroquimicamente ativo na interface foi produzido e seu crescimento acompanhado por espectroeletróquímica Raman; iii) a partir de uma reação heterogênea entre espécies metálicas encapsuladas no interior dos NTCs e soluções aquosas de hexacianometalatos, foram produzidos filmes NTC/(A)AP depositados sobre substratos de ITO. Três diferentes hexacianometalatos (HCMs) foram sintetizados por essa terceira rota: AP, púrpura de rutênio (PR) e hexacianoferrato de cobalto (CoHCFE). A cinética de eletrodeposição do AP pela reação heterogênea com as espécies encapsuladas dos NTCs foi estudada por espectroeletróquímica UV-Vis, indicando um mecanismo de primeira ordem. O crescimento das partículas foi monitorado em diferentes etapas por espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura, confirmando o mecanismo proposto. Com o intuito de otimizar a estrutura dos materiais obtidos por esta rota, o efeito do cátion empregado na síntese foi avaliado através da variação do eletrólito de suporte com KCl, NaCl e LiCl. Os três diferentes HCMs combinados com os três cátions deram origem a nove diferentes filmes compósitos do tipo NTC/HCM. O cátion de síntese mostrou ter efeitos acentuados sobre a estrutura, morfologia e propriedades dos materiais. Compósitos sintetizados com LiCl mostraram-se mais defeituosos e menos estáveis, enquanto que com KCl a interação entre HCM e NTC foi otimizada levando a filmes eletroquimicamente estáveis. Os materiais foram avaliados como cátodos de baterias aquosas de íons potássio, sódio e lítio. Tanto o cátion da síntese quanto o da intercalação mostraram ter efeitos significativos sobre a capacidade específica dos filmes. Destacam-se os compósitos NTC/ CoHCFE com capacidades superiores a 100 mAh g^{-1} e com bom desempenho mesmo a altas taxas de descarga. Amostras de partículas de carbono e cobalto (C/Co) preparadas a partir da pirólise de cobaltoceno foram processadas como filmes finos e utilizadas como ânodo de bateria aquosa de íons sódio. O melhor filme foi combinado com o compósito do tipo NTC/ CoHCFE para a construção de baterias aquosas transparentes de íons sódio. Os dispositivos apresentaram boas performances com capacidades de 41 mAh g^{-1} , densidade de energia de $53,3 \text{ Wh kg}^{-1}$ e de potência de $3,2 \text{ kW kg}^{-1}$. Finalmente, filmes do tipo NTC/ TiO_2 foram preparados pelo método interfacial e modificados com AP e PR visando aplicações em células solares sensibilizadas por corante. A resposta em eletrólitos de iodo foi estudada e a fotocorrente medida em diferentes potenciais frente a iluminação de 1 sol, atingindo densidades de corrente de $600 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Palavras-chave: análogos de azul da Prússia; nanotubos de carbono; bateria aquosa; célula solar; energia; filmes finos.

ABSTRACT

This work explores the preparation of thin films of nanocomposites between carbon nanotubes (CNTs), TiO_2 , Prussian blue (PB) and its analogues (PBA), aiming energy generation and storage applications. CNT/PB films were prepared through three different routes: i) PB was chemically synthesized through a decomposition reaction at the liquid-liquid (L/L) interface. Reactional parameters were evaluated in order to obtain a composite with the best electrochemical performance. CNTs proved to be essential for PB film formation. Specific capacitance of the films was measured and the best composite was applied as potassium ion aqueous battery. Coin cell batteries were assembled using activated carbon as anode, achieving capacities up to 46 mAh g^{-1} and energy and power densities of 33.75 Wh kg^{-1} and 194.4 W kg^{-1} , respectively, ii) through polarization of the L/L interface with CNTs previously assembled at it, a CNT/PB film was produced and its synthesis followed by Raman spectroelectrochemistry experiments; iii) by means of a heterogeneous reaction between metallic filling from CNTs and aqueous solutions of hexacyano salts, CNT/PB(A) films deposited over ITO substrates were prepared. Three different hexacyanometallates (HCMs) were synthesized through this third route: PB, ruthenium purple (RP), and cobalt hexacyanoferrate (CoHCFe). Kinetics of electrodeposition of PB through the heterogeneous reaction with CNTs metallic species was studied through UV-Vis spectroelectrochemistry, indicating a first order mechanism. The growth of the particles at different stages was monitored with Raman spectroscopy and scanning electron microscopy, corroborating the proposed mechanism. To optimize the structure of the electrodeposited materials, the effect of the cation used in the synthesis was evaluated by changing supporting electrolyte between KCl, NaCl and LiCl. The three different HCMs combined with the three electrolytes produced nine different CNT/HCM type composites. The cation from synthesis proved to have significant effects over structure, morphology and properties of the materials. Composites synthesized with LiCl have defective structures and are less stable, while with KCl the interaction between CNTs and HCMs are optimized, generating highly stable films. The materials were evaluated as cathodes for potassium, sodium and lithium ion aqueous batteries. Both cation from synthesis and of intercalation have deep effect over specific capacities of the films. CNT/ CoHCFe type composites presented a superior performance, with capacities over 100 mAh g^{-1} even at high discharge rates. Samples of carbon and cobalt mixtures (C/Co) produced from cobaltocene pyrolysis were prepared as thin films and studied as sodium ion aqueous battery anode. The best film was combined with a CNT/ CoHCFe composite to produce a transparent sodium ion aqueous battery full cell. The devices presented a good performance with capacities up to 41 mAh g^{-1} and energy and power densities of 53.3 Wh kg^{-1} and 3.2 kW kg^{-1} . Finally, CNT/ TiO_2 films were prepared through L/L interfacial method and modified with PB and RP for dye-sensitized solar cell application. The behavior in iodine electrolytes was evaluated and the photocurrent was measured under 1-sun illumination, achieving currents of $600 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Keywords: Prussian blue analogues; carbon nanotubes; aqueous battery; solar cell; energy; thin films.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Incremento de capacidade energética global baseada em energias renováveis. Adaptado de ^[4]	23
FIGURA 2 – Esquema do funcionamento de uma DSSC.....	24
FIGURA 3 – Esquema de baterias aquosas (a) de intercalação e (b,c) híbridas. Adaptado de ^[47]	28
FIGURA 4 – Janela dos potenciais de decomposição da água em função do pH, e as faixas dos processos eletroquímicos de materiais tipicamente aplicados em baterias. Adaptado de ^[48]	29
FIGURA 5 –Representação estrutural de hexacianometalatos com diferentes relações M/M'. ^[61]	30
FIGURA 6 – Nanotubos de carbono de camada única (a) e camadas múltiplas (b).	34
FIGURA 7 – Esquema da rota de formação dos compósitos NTC/(A)AP.....	35
FIGURA 8 – Esquema da preparo de filmes NFe e NCo pelo método interfacial. ^[166]	40
FIGURA 9 – Esquema da preparo de filmes NFe/TiO ₂ pelo método interfacial. ^[167]	41
FIGURA 10 – Esquema da configuração de uma cela de 4 eletrodos para medidas eletroquímicas na interface L/L	44
FIGURA 11 – Esquema do processo de síntese química dos compósitos NTC/AP na interface L/L.....	45
FIGURA 12 – Fotografias (a) do sistema de filtração para preparo dos eletrodos de CA e (b) da membrana modificada com CA e o contato elétrico com o fio de Pt.....	47
FIGURA 13 – Esquema do sistema utilizado nas medidas de fotocorrente dos filmes NTC/TiO ₂ /HCM.	49
FIGURA 14 – Organograma do trabalho desenvolvido. As partes sombreadas referem-se ao trabalho de cada capítulo.....	52
FIGURA 15 – 50º ciclo voltamétrico de filmes NFe em eletrólito 0,1 mol L ⁻¹ KCl e 1 mmol L ⁻¹ K ₃ [Fe(CN) ₆], em pH 5 (vermelho, preto e verde) e pH 4 (azul e rosa) em diferentes janelas de potencial. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	54
FIGURA 16 – (a) Voltametrias cíclicas da interface aq o em diferentes janelas de potencial. (b) Voltametrias cíclicas da interface aq o na ausência (preto) e na presença de NTC-Fe (azul) e NTCs comerciais vazios (vermelho) imobilizados na interface polarizada de 0.0 a 1.1 V. Fase aquosa: 0,1 mol L ⁻¹ LiCl. Vel. Varredura: 15 mV s ⁻¹	55
FIGURA 17 – Voltamogramas cíclicos da interface aq o na presença de NTCs na interface com fase aquosa 0,1 mol L ⁻¹ LiCl pH 4 na presença (a) e na ausência (b) de 1 mmol L ⁻¹ K ₃ [Fe(CN) ₆], vel. varredura 50 mV s ⁻¹ . (c) Voltamogramas cíclicos da interface aq o na ausência de NTCs. (d) comparação do 50º ciclo dos voltamogramas em (b) e (c). (e)	

Voltamogramas cíclicos da interface aq o na presença de NTCs comerciais vazios na interface. (f) comparação do 50º voltamograma em (b) e (e). (b-f) fase aquosa LiCl 0,1 mol L ⁻¹ pH4, vel. varredura 15 mV s ⁻¹	56
FIGURA 18 – (a) 50º voltamogramas cíclicos da interface aq o na ausência (azul) e na presença (vermelho, preto) de NTCs na interface, com diferentes fases aquosas. (b) Fotografia da cela de 4 eletrodos após a eletrodeposição do AP sobre filmes de NTC em fase aquosa contendo K ₄ [Fe(CN) ₆] 1mmol L ⁻¹ , pH4.	58
FIGURA 19 – Perfil de profundidade dos espectros Raman obtidos em diferentes posições da cela na (a) ausência e (b) na presença de NTCs na interface L/L. (c) espectros representativos e (d) projeção das diferentes posições de (b). Fase aquosa: LiCl 0,1 mol L ⁻¹ e K ₄ [Fe(CN) ₆] 1 mmol L ⁻¹ , pH4.	59
FIGURA 20 – (a) Gráfico 3D dos espectros Raman adquiridos na interface aq o contendo NTCs durante cronoamperometria a 1,1V. Fase aquosa LiCl 0,1 mol L ⁻¹ e K ₄ [Fe(CN) ₆] 1,0 mmol L ⁻¹ , pH 4. Projeção e espectros selecionados dos modos CN (b,c) e NTCs (d,e). (f) Razão I _D /I _G ao longo do tempo.	60
FIGURA 21 – Perfil de profundidade (a) e espectros selecionados (b) do sistema aq o após a formação do compósito NTC/AP na interface. Fase aquosa LiCl 0,1 mol L ⁻¹ pH 7. (c) Espectros Raman adquiridos na interface aq o contendo NTCs durante cronoamperometria a 1,1V. Fase aquosa LiCl 0,1 mol L ⁻¹ pH 4.	61
FIGURA 22 – Espectros Raman do Sistema água DCB com NTCs vazios na interface. Fase aquosa: LiCl 0,1 mol L ⁻¹ e K ₄ Fe(CN) ₆ 1,0 mmol L ⁻¹ , pH 4. Projeção (a) e espectros (b) do perfil de altura obtido em diferentes posições da cela. (c) Espectros obtidos em diferentes tempos durante cronoamperometria a 1,1 V. (d) Espectro da interface antes e depois de aplicar 1,1 V por 2100 s.	62
FIGURA 23 – (a) Projeção e (b) espectros selecionados da espectroeletrólise Raman feita na interface L/L contendo NTC modificado com AP polarizada em 0,0 e 1,0 V. Fase aquosa: LiCl 0,1 mol L ⁻¹ pH 7.	63
FIGURA 24 – Imagens de MEV do filme NTC/AP obtido pela polarização da interface L/L.	63
FIGURA 25 – Fotografias de soluções de K ₃ [Fe(CN) ₆] 1 mmol L ⁻¹ em diferentes pHs na ausência (a,b) e na presença (c,d) de uma solução de DMFc 1 mmol L ⁻¹ em tolueno recém preparadas (a,c) e após 24 h (b,d).	66
FIGURA 26 – (a) Espectros UV-Vis de soluções de K ₃ [Fe(CN) ₆] em diferentes pHs, na presença e na ausência de uma interface com DMFc em tolueno. Detalhe: solução aquosa de K ₃ [Fe(CN) ₆] 1 mmol L ⁻¹ (i) pH 7, com DMFc, (ii) pH3, com DMFc e (iii) pH3 sem DMFc, após 100 h. (b) Razões A _{680 nm} / A _{420 nm} vs. tempo, de soluções aquosas de K ₃ [Fe(CN) ₆] na presença e na ausência de interface com DMFc em tolueno, em diferentes pHs.	66

FIGURA 27 – Razões entre a absorbância em 680 nm ($A_{680\text{ nm}}$) e em 420 nm ($A_{420\text{ nm}}$) em função do tempo, da fase aquosa (pH3) de diferentes sistemas interfaciais água/tolueno. Fases aquosas: $K_3[Fe(CN)_6]$ 1mmol L ⁻¹ (vermelho, azul e preto), $K_3[Fe(CN)_6]$ e $K_4[Fe(CN)_6]$ 1mmol L ⁻¹ (rosa e verde). Fases orgânicas: DMFc 1 mmol L ⁻¹ em tolueno (vermelho, azul e rosa), tolueno (verde e preto). A curva azul foi obtida nas mesmas condições da curva vermelha, na presença de NTCs imobilizados na interface L/L, sob agitação.....	67
FIGURA 28 – Espectros UV-Vis (a) da fase aquosa, em maior detalhe em (i), (b) da fase orgânica e (c) dos filmes depositados sobre quartzo nas diferentes sínteses de filmes NTC/AP obtidos na interface L/L.....	69
FIGURA 29 – (a) Transmitância em 550 nm e resistência de folha dos diferentes filmes NTC/AP obtidos na interface L/L. (b,c) Fotografia de um filme de (i) 4hpH3, (ii) 24hpH3, (iii) 4hpH3-film, (iv) 4hpH3+, (v) 4hpH3-agit, (vi) 4hpH7, (vii) 4hpH3-DMFc, (viii) 4hpH3-NTC sobre membranas de PVDF (b) e ITO (c).	70
FIGURA 30 – Difractogramas de raios X dos filmes NTC/AP obtidos na interface L/L.....	71
FIGURA 31 – (a) Espectros Raman e (b) Razão I_D/I_G (preto) e posição da banda G (azul) dos filmes NTC/AP obtidos na interface L/L.	72
FIGURA 32 – Imagens de MEV dos filmes (a) 4hpH3, (b) 4hpH7, (c) 4hpH3-agit, (d) 4hpH3-DMFc, (e) 4hpH3-NTC, (f) 4hpH3-film, (g) 24hpH3 e (h) 4hpH3+.	73
FIGURA 33 – (a) Voltametrias cíclicas (50 mV s ⁻¹) com detalhe nas respectivas cargas do processo de redução AP-BP e (b) curvas de carga e descarga a uma taxa de 200 mA g ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹ dos filmes NTC/AP obtidos na interface L/L.....	75
FIGURA 34 – (a) 2º ciclo de curvas de CD e (b) repetibilidade das medidas de capacidade ao longo dos ciclos em diferentes densidades de corrente do filme 4hpH3 em KCl 0,1 mol L ⁻¹ . Capacidade obtida na carga (símbolo aberto) e descarga (símbolo fechado). Eficiência coulômbica dos respectivos ciclos no eixo à direita.	77
FIGURA 35 – (a) Difractograma de raios X, (b) espectro Raman ($\lambda = 633\text{ nm}$) e (c,d) imagens de MEV do pó de CA com detalhe da superfície das partículas em (d)......	78
FIGURA 36 – Voltametrias cíclicas (a) do filme 4hpH3 e CA vs Ag/AgCl e (b) do filme 4hpH3 vs Ag/AgCl e vs CA (detalhe). KCl 0,1 mol L ⁻¹ , 50 mV s ⁻¹	79
FIGURA 37 – Fotografia das partes constituintes da bateria tipo <i>coin cell</i>	80
FIGURA 38 – (a) voltamogramas cíclicos em diferentes janelas (vel. varredura 50 mV s ⁻¹), (b) curvas iniciais de CD a 0,25 A g ⁻¹ , (c) curvas de descarga em diferentes densidades de corrente e (d) capacitância por ciclo de CD em diferentes densidades de corrente para o dispositivo 4hpH3/CA.....	81
FIGURA 39 – Bateria NFe/CA: (a) 10 primeiros voltamogramas cíclicos, (b) curva de CD a 1 Ag ⁻¹ e (c) voltamograma inicial e final. Bateria CA/CA: (d) voltamogramas em diferentes	

janelas, (e) curva de CD a 1 Ag^{-1} e (f) voltamograma inicial e final. Vel. Varredura: 50 mV s^{-1} . Eletrólito: $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.	82
FIGURA 40 – Fotografias de 4 baterias 4hpH3/CA em série utilizadas para acender um LED. (a) circuito aberto, (b) circuito fechado.	83
FIGURA 41 - (a) Voltamogramas cíclicos do filme NFe em uma solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$. Vel. varredura: 50 mV s^{-1} . (b) Espectros UV-Vis da solução aquosa antes e depois das voltametrias apresentadas em (a). (c) Carga do pico de redução do ferro (ca. 0.77 a 0.91 V) obtidos de (a) e absorbância em 290 nm da solução de KCl em função do número de ciclos. (d) Absorbância em 290 nm de uma solução aquosa de KCl (vermelho) e $\text{KCl}+\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (preto) em função do número de ciclos voltamétricos de um filme NFe.	85
FIGURA 42 – Voltamogramas cíclicos de filmes NFe em solução aquosa pH 7 de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (a) $0,10$, (b) $0,25$, (c) $0,50$, (d) $0,75$ e (e) $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Vel. varredura: 50 mV s^{-1} , total de 200 ciclos.	86
FIGURA 43 – Densidade de corrente vs. ciclo dos processos redox de eletrodeposição do AP sobre filmes de NTC. Concentração do $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (mmol L^{-1}): (a) $0,10$, (b) $0,25$, (c) $0,50$, (d) $0,75$ e (e) $1,0$. (f) voltamograma representativo identificando cada processo: I – oxidação BP/AP (preto), II – redução AP/BP (vermelho), III – oxidação AP/VB (azul) e IV – redução VB/AP (verde).	87
FIGURA 44 – (a) voltamograma cíclico indicando as transições de cores do AP e as respectivas regiões dos perfis de transmitância a 680 nm ($T_{680 \text{ nm}}$). (b) Transiente da transmitância em 680 nm adquirido pelo método 1 com as curvas obtidas nos máximos e mínimos de cada ciclo. (c) Aproximação da curva em (b), mostrando as variações de transmitância ao longo de um ciclo voltamétrico devido às transições do AP. (d) Curvas de absorbância do método 1 nas diferentes concentrações de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ para a transição $\text{VB} \rightarrow \text{AP}$. As curvas em vermelho correspondem aos ajustes com a equação 10.	88
FIGURA 45 – Espectros UV-Vis adquiridos entre ciclos voltamétricos de filmes NFe em solução aquosa de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (a) $0,10$, (b) $0,25$, (c) $0,50$, (d) $0,75$ e (e) $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. (f) Comprimento de onda da absorbância máxima da banda do AP (azul) e perfil da absorbância em 680 nm (círculo preto) e no comprimento de onda com o máximo de absorbância (quadrado vazio) vs. ciclo.	89
FIGURA 46 – Absorbância em 680 nm vs. número de ciclos em diferentes concentrações de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, obtidas pelo método 2. Curvas em vermelho correspondem aos ajustes com a equação 10.	90
FIGURA 47 – Constantes cinéticas obtidas por ajustes de primeira ordem das curvas obtidas pelo método 1 (quadrado) e método 2 (círculo), em função da concentração de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.	92

FIGURA 48 – Perfis de corrente (a,c) e carga (b,d) do processo de oxidação (a,b) e redução (c,d) da transição AP-VB vs. número de ciclo de filmes NFe em soluções aquosas de 0,1 mol L ⁻¹ KCl e K ₃ [Fe(CN) ₆] 0,10 (preto), 0,25 (vermelho), 0,50 (azul), 0,75 (verde) e 1,0 (rosa) mmol L ⁻¹	94
FIGURA 49 – (a) Carga do processo de redução VB-AP em diferentes concentrações de K ₃ [Fe(CN) ₆]. Curvas em vermelho correspondem a ajustes utilizando a equação 10. (b) Constantes de velocidade de primeira ordem obtidas pelos ajustes das curvas de oxidação (vermelho) e redução (preto) do processo AP/VB em diferentes concentrações de K ₃ [Fe(CN) ₆].....	95
FIGURA 50 – (a) Carga do processo de redução AP-VB em função da concentração de K ₃ [Fe(CN) ₆] em diferentes ciclos. (b) Coeficiente angular (preto) e correlação linear (azul) para os ajustes lineares das curvas em (a). (c) Comparação dos perfis de corrente (preto) e carga (azul) do processo de redução VB-AP vs. ciclo. A curva vermelha corresponde ao ajuste de primeira ordem. (d) Coeficiente angular da carga de redução (preto) e oxidação (azul) do processo AP/VB em função da concentração de K ₃ [Fe(CN) ₆] para diferentes ciclos.	96
FIGURA 51 - (a) Espectros Raman de filmes NFe modificados com diferentes números de ciclos em uma solução aquosa 0,1 mol L ⁻¹ KCl e 0,5 mmol L ⁻¹ K ₃ [Fe(CN) ₆].(b) Razões I _D /I _G (preto) e I _{CN} /I _G (azul) em função do número de ciclo. Tracejado para guiar o perfil, não um ajuste.....	97
FIGURA 52 – Imagens de MEV de um filme NFe antes (a) e depois de(b) 2, (c) 5, (d) 10, (e) 15, (f) 25, (g) 40, (h) 55, (i) 80, (j) 115, (k) 150 e (l) 200 ciclos em 0,1 mol L ⁻¹ KCl e 0,5 mmol L ⁻¹ K ₃ [Fe(CN) ₆].....	98
FIGURA 53 – Histogramas de tamanho do cubo de AP obtidos pelas imagens de MEV de um filme NFe depois de (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 25, (e) 40, (f) 80, (g) 115, (h) 150 e (i) 200 ciclos em 0,1 mol L ⁻¹ KCl e 0,5 mmol L ⁻¹ K ₃ [Fe(CN) ₆].....	99
FIGURA 54 – (a) Distribuição de tamanho de cubos do AP após 200 ciclos voltamétricos em diferentes concentrações de K ₃ [Fe(CN) ₆]. (b) Tamanho de cubo (preto) e recobrimento dos NTCs (azul) dado pela área de AP/área NTC, em função do número de ciclos de um filme NFe em 0,1 mol L ⁻¹ KCl e K ₃ [Fe(CN) ₆] 0,50 mmol L ⁻¹ . A curva vermelha corresponde ao ajuste utilizando a equação 10. (c,d) Imagem de MEV com as medidas de (c) área do AP e do NTC com 10 ciclos e (d) tamanho do AP com 15 ciclos.....	100
FIGURA 55 – Imagens de MEV de filmes NFe modificados com 200 ciclos em 0,1 mol L ⁻¹ KCl e K ₃ [Fe(CN) ₆] (a) 0,10, (b) 0,25, (c) 0,50, (d) 0,75 e (e) 1,0 mmol L ⁻¹	101
FIGURA 56 – Esquema do mecanismo de eletrodeposição do AP sobre filmes de NTCs preenchidos com ferro.	102

FIGURA 57 – Voltametrias cíclicas da eletrodeposição dos (A)AP sobre filmes de NTC com diferentes eletrólitos de suporte. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ . Nº total de ciclos: 100. Sentido da varredura inicial: anódica.	104
FIGURA 58 - Voltametrias em KCl 0,1 mol L ⁻¹ dos compósitos do tipo (a) NFeAP, (c) NFePR e (e) NCoHCFe. Voltametrias do compósito (b) NFeAPK, (d) NFePRK e (f) NCoHCFeK em KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul). Velocidade de varredura: 50 mVs ⁻¹	106
FIGURA 59 – DRX dos compósitos (a) NFeAP, (b) NFePR e (c) NCoHCFe sintetizados com KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul) e (d) parâmetros de cela obtidos pelo plano (200) dos HCMs.	107
FIGURA 60: Espectros Raman dos compósitos (a) NFeAP, (b) NFePR e (c) NCoHCFe sintetizados com KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul).	109
FIGURA 61 – Posição das bandas de estiramento C≡N de menor energia dos filmes NTC/HCM em função do cátion de síntese	111
FIGURA 62 – Imagens de MEV dos filmes (a-c) NFeAPK, (d-f) NFeAPNa e (g-i) NFeAPLi.	112
FIGURA 63 – Imagens de MEV dos filmes (a-b) NFePRK, (d-e) NFePRNa e (g-h) NFePRLi e seus respectivos espectros de EDS (c,f,i).	113
FIGURA 64 – Imagens de MEV dos filmes (a-c) NCoHCFeK, (d-f) NCoHCFeNa e (g-i) NCoHCFeLi.	114
FIGURA 65 – Voltamogramas cíclicos dos compósitos (a) NFeAPK, (b) NFeAPNa e (c) NFeAPLi em (i) KCl, (ii) NaCl e (iii) LiCl 0,1 mol L ⁻¹ . Vel. varredura: 50 mV s ⁻¹ , total de 200 ciclos.	115
FIGURA 66 – VC dos compósitos (a) NFePRK, (b) NFePRNa e (c) NFePRLi em (i) KCl, (ii) NaCl e (iii) LiCl 0,1 mol L ⁻¹ . Vel. varredura: 50 mV s ⁻¹ , total de 200 ciclos.	116
FIGURA 67 – VC dos compósitos (a) NCoHCFeK, (b) NCoHCFeNa e (c) NCoHCFeLi em (i) KCl, (ii) NaCl e (iii) LiCl 0,1 mol L ⁻¹ . Vel. varredura: 50 mV s ⁻¹ , total de 200 ciclos.....	117
FIGURA 68 – Porcentagem da carga dos processos de redução após 200 ciclos em 0,1 mol L ⁻¹ KCl (preto), NaCl (azul) e LiCl (vermelho) para diferentes compósitos NTC/HCM.	118
FIGURA 69 – Imagens de MEV do filme NFeAPK submetido a 200 ciclos voltamétricos de - 0,3 a 1,2 V em (a) KCl, (b) LiCl e (c,d) NaCl 0,1 mol L ⁻¹ . Vel. varredura: 50 mV s ⁻¹	120
FIGURA 70 – Imagens de MEV do filme NFePRK (a,b) e NCoHCFeK (c) submetido a 200 ciclos voltamétricos de -0,3 a 1,2 V em (a,c) NaCl e (b) LiCl 0,1 mol L ⁻¹ . Vel. varredura: 50 mV s ⁻¹	120
FIGURA 71 – Voltametrias cíclicas e curvas de carga e descarga nos eletrólitos KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul) dos filmes (a,d) NFeAPK, (b,e) NFeAPNa e (c,f) NFeAPLi. Vel. de varredura: 50 mV s ⁻¹ . Densidade de corrente: 0,7 A g ⁻¹ . As linhas tracejadas indicam os potenciais de corte das curvas de CD.....	122

FIGURA 72 – Voltametrias cíclicas e curvas de carga e descarga nos eletrólitos KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul) dos filmes (a,b) NFePRK e (c,d) NCoHCFeK. Vel. de varredura: 50 mV s ⁻¹ . Densidade de corrente: 2,0 A g ⁻¹	123
FIGURA 73 – Curvas de carga e descarga do compósito NCoHCFeNa em (a) KCl 0,1 mol L ⁻¹ , (b) NaCl 0,1 mol L ⁻¹ e (c) LiCl 0,1 mol L ⁻¹ . Comparação das curvas obtidas para os diferentes compósitos NCoHCFe em KCl a 4,44 A g ⁻¹	125
FIGURA 74 – Repetibilidade das medidas de capacidade ao longo dos ciclos em diferentes densidades de corrente para os compósitos (a) NCoHCFeK, (b) NCoHCFeNa e (c) NCoHCFeLi em KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul). (d) comparação das curvas obtidas em KCl para os três diferentes filmes.	126
FIGURA 75 – Capacidade média em função da densidade de corrente aplicada para os filmes (a) NCoHCFeK, (b) NCoHCFeNa e (c) NCoHCFeLi em KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul). (d) Comparação das curvas obtidas em KCl para os três filmes.	127
FIGURA 76 – Curvas de estabilidade da capacidade da carga (símbolo cheio) e descarga (símbolo vazio) ao longo de 2 mil ciclos de carga e descarga para os compósitos (a) NFeAPK, (b) NFeAPNa, (c) NFeAPLi, (d) NFePRK, (e) NFePRNa, (f) NFePRLi, (g) NCoHCFeK, (h) NCoHCFeNa e (i) NCoHCFeLi em KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul).	128
FIGURA 77 – Dados de capacidade para todos os compósitos NTC/(A)AP nos três eletrólitos estudados. Densidade de corrente: 0,67 A g ⁻¹	130
FIGURA 78 – (a) fotografias e (b) difratogramas de raios X dos filmes do tipo C/Co.	132
FIGURA 79 – Imagens de MEV com detector de elétron secundário (a,c,e,g) e retroespalhado (b,d,f,h) dos filmes F1 (a,b,i), F2-2 (c,d), F2-3 (e,f) e EX (g,h). (j) varredura de linha e (k) espectro de EDS da imagem (i).....	133
FIGURA 80 – Voltametrias cíclicas em (a) KCl, (b) NaCl e (c) LiCl 0,1 mol L ⁻¹ dos diferentes filmes C/Co. Filme F1 (d) e F2-2 (e) nos diferentes eletrólitos.	134
FIGURA 81 – (a) Voltametria cíclica do filme NCoHCFeK com ERef Ag/AgCl (preto) e F1 (vermelho). (b) curvas de CD de filmes NCoHCFeK contra diferentes filmes C/Co a uma taxa de 5 Ag ⁻¹ . (c) Curvas CD em diferentes ciclos do filme NCoHCFeK contra um filme F1. (d) estabilidade de filmes NCoHCFeK com diferentes filmes C/Co a 5 A g ⁻¹ e eficiência coulombica com o ânodo F1.	135
FIGURA 82 – (a) Esquema da montagem do dispositivo NCoHCFeK/F1, (b) fotos dos filmes usados como cátodo e ânodo e do dispositivo vista lateral (c) e frontal (d). (e) Foto demonstrando o uso de 6 baterias em série para acender um LED. (f) Curvas de CD de um dispositivo em diferentes números de ciclo e (g) estabilidade do dispositivo ao longo de 2 mil ciclos de CD a 2 Ag ⁻¹	137

FIGURA 83 – 100º ciclo voltametrico de eletrodeposição dos compósitos (a) NFe/TiO ₂ /AP e (b) NFe/TiO ₂ /PR com os filmes NFe/TiO ₂ aq (preto) e NFe/TiO ₂ org (vermelho). (c) 1º e 100º ciclo voltametrico do filme TiO ₂ aq em K ₃ [Fe(CN) ₆] 1 mmol L ⁻¹ e KCl 0,1 mol L ⁻¹ pH7.	139
FIGURA 84 – Imagens de MEV antes (a) e depois (b) de um filme de TiO ₂ ser submetido a 100 CVs em K ₃ [Fe(CN) ₆] 1 mmol L ⁻¹ e KCl 0,1 mol L ⁻¹ pH7.....	139
FIGURA 85: Imagens de MEV dos filmes (a) NFe, (b) NFeAP, (c) NFe/TiO ₂ aq, (d,e) NFe/TiO ₂ aq/AP, (f) NFe/TiO ₂ aq/PR, (g) NFe/TiO ₂ org, (h) NFe/TiO ₂ org/AP e (i) NFe/TiO ₂ org/PR.....	141
FIGURA 86: (a) Espectros Raman, (b) espectros UV-Vis e (c,d) DRX dos compósitos do tipo NTC/TiO ₂ /HCM. Detalhe em (b): filme (i) TiO, (ii) NFe, (iii) NFe/TiO ₂ , (iv) TiO ₂ /AP, (v) NFe/AP, (vi) NFe/TiO ₂ /AP.....	142
FIGURA 87: Voltametrias cíclicas no escuro (preto) e sob iluminação (azul) dos filmes (a) TiO ₂ , (b) NFe/TiO ₂ , (c) TiO ₂ /AP, (d) NFe/AP, (e) NFe/TiO ₂ /AP e (f) NFe/TiO ₂ /PR.	145
FIGURA 88: Curvas de fotocorrente dos compósitos (a) NFe/TiO ₂ /AP e (b) NFe/TiO ₂ /PR em diferentes potenciais e (c) de vários compósitos a 0,6 V (vs Ag/AgCl 3 mol L ⁻¹) (d) Voltametria do filme NFe/TiO ₂ /PR antes e depois dos estudos de fotocorrente. (e) Esquema do dispositivo proposto.	146

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Condições experimentais de eletrodeposição dos (A)AP.	42
TABELA 2 – Condições reacionais de síntese química de filmes NTC/AP em interface L/L.	46
TABELA 3 – Constantes de velocidade de primeira ordem obtidas pelas medidas de espectroeletroquímica UV-Vis.	93
TABELA 4 – Dados obtidos a partir dos picos dos difratogramas apresentados na FIGURA 59.	108
TABELA 5 – Posição das bandas (em cm^{-1}) dos espectros Raman apresentados na FIGURA 60.	110
TABELA 6 – Dados dos picos de DRX dos compósitos NTC/HCMK ciclados em diferentes ES.	119
TABELA 7 – Dados de capacidade (mAh g^{-1}) do primeiro e último (2 mil) ciclo de carga e descarga do estudo de estabilidade dos compósitos NTC/(A)AP nos três diferentes eletrólitos.	129
TABELA 8 – Relações I_D/I_G e I_D/I_G dos filmes NTC/ TiO_2 /HCM.	143

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

(A)AP	Azul da Prússia e análogos
AAP	Análogos de azul da Prússia
AP	Azul da Prússia
aq o	Interface L/L formada por água e solvente orgânico
CA	Carbono ativado
CE	Contra eletrodo
CoHCFé	Hexacianoferrato de cobalto
CVD	<i>Chemical vapour deposition</i> – Deposição química a vapor
DMFc	1,1-dimetilferroceno
DRX	Difratometria de Raios-X
DSSC	Célula solar sensibilizada por corante – <i>dye sensitized solar cell</i>
ERef	Eletrodo de referência
ES	Eletrólito de suporte
ET	Eletrodo de trabalho
GQM	Grupo de química de materiais
HCM(s)	Hexacianometalato(s)
L/L	Líquido-líquido
LIBs	Bateria de íon-Lítio
MERG	<i>Manchester Electrochemistry Research Group</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NCo	Filme de NTCs preenchidos com espécies de cobalto
NCoHCFé	Filme de NTCs preenchidos com espécies de cobalto modificados com CoHCFé
NFe	Filme de NTCs preenchidos com espécies de ferro
NFe/TiO ₂ aq	Filme de NTC-Fe e TiO ₂ com TiO ₂ disperso na fase aquosa
NFe/TiO ₂ org	Filme de NTC-Fe e TiO ₂ com TiO ₂ disperso na fase orgânica
NFeAP	Filme de NTCs preenchidos com espécies de ferro modificados com AP
NFePR	Filme de NTCs preenchidos com espécies de ferro modificados com PR
NTC(s)	Nanotubo(s) de carbono
NTC/HCM	Compósito de nanotubos de carbono e hexacianometalatos
NTC-Co	Nanotubos de carbono preenchidos com espécies de cobalto

NTC-Fe	Nanotubos de carbono preenchidos com espécies de ferro
PDMS	polidimetilsiloxano
PR	Púrpura de Rutênio
DF	Dispositivo fotovoltaico
RPM	Rotações por minuto
VC	Voltametria cíclica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1. CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE	24
1.2. BATERIAS.....	27
1.3. HEXACIANOMETALATOS	30
1.4. NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR NANOTUBOS DE CARBONO, AZUL DA PRÚSSIA E ANÁLOGOS	33
2. OBJETIVOS	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1. REAGENTES	39
3.2. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO	39
3.3. PREPARO DE FILMES INTERFACIAIS DE NANOTUBOS DE CARBONO	40
3.4. PREPARO DE FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO E TiO_2	41
3.5. ELETRODEPOSIÇÃO DE AZUL DA PRÚSSIA E ANÁLOGOS SOBRE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO E NANOTUBOS DE CARBONO/ TiO_2 DEPOSITADOS SOBRE ITO.....	41
3.6. ESTUDO CINÉTICO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE AZUL DA PRÚSSIA SOBRE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO	42
3.7. ELETRODEPOSIÇÃO DE AZUL DA PRÚSSIA EM INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO	43
3.8. SÍNTESE QUÍMICA DE AZUL DA PRÚSSIA SOBRE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO EM INTERFACES LÍQUIDO/LÍQUIDO	44
3.9. PREPARO DE FILMES DE CARBONO PARA ÂNODOS DE BATERIA.....	46
3.10. PREPARAÇÃO DE ELETRODOS DE CARBONO ATIVADO	47
3.11. AVALIAÇÃO DOS FILMES COMO ELETRODOS DE BATERIAS	47
3.12. CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA....	48
3.13. MEDIDAS FOTOELETROQUÍMICAS	49
3.14. CARACTERIZAÇÕES.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51

4.1. ELETRODEPOSIÇÃO DE AZUL DA PRÚSSIA SOBRE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO EM INTERFACES LÍQUIDO/LÍQUIDO	53
4.2. AZUL DA PRÚSSIA SINTETIZADO QUIMICAMENTE EM INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO	64
4.3. DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA A PARTIR DE FILMES NTC/AP OBTIDOS EM INTERFACE L/L	78
4.4. ESTUDO CINÉTICO DO MECANISMO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE AZUL DA PRÚSSIA SOBRE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO	84
4.5. SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS NTC/(A)AP SOBRE ITO.....	103
4.6. AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS NTC/(A)AP COMO CÁTODOS DE BATERIAS AQUOSAS	121
4.7. DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA BASEADOS EM FILMES NTC/(A)AP	130
4.8. SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS NTC/TiO ₂ /(A)AP	138
4.9. AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS NTC/TiO ₂ /(A)AP COMO FOTOÂNODO	144
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	148
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	150
ANEXO I - INFORMAÇÕES ACADÊMICAS	174
ANEXO II - PRODUÇÃO CIENTÍFICA	175

1. INTRODUÇÃO

As perspectivas relacionadas ao consumo e produção de energia atuais, como a durabilidade de fontes não renováveis e impacto ambiental, têm fomentado o desenvolvimento do emprego de energias alternativas.^[1] Como consequência, a pesquisa com enfoque nas tecnologias de produção, armazenagem e fornecimento de energia têm apresentado crescimento constante.

Dentre as fontes de energia renováveis, a energia solar apresenta o maior potencial de aplicação. Calcula-se que em um ano, a energia solar pode fornecer até 15 mil vezes mais energia do que toda a energia fóssil consumida no mundo inteiro. Além disso, a energia solar não produz qualquer tipo de poluente, podendo ser utilizada em todo o planeta, mesmo que em diferentes proporções.^[2] Em 2014, 20% de todo o incremento na capacidade de produção energética mundial foi devido à implementação de fotovoltaicos, sem considerar outras formas de utilização de energia solar, como usinas solares.^[3] De acordo com as políticas energéticas adotadas no cenário global, é possível que até 2050, 139 países tenham 100% de sua energia proveniente de fontes renováveis, sendo mais de 50% de energia solar (FIGURA 1).^[4]

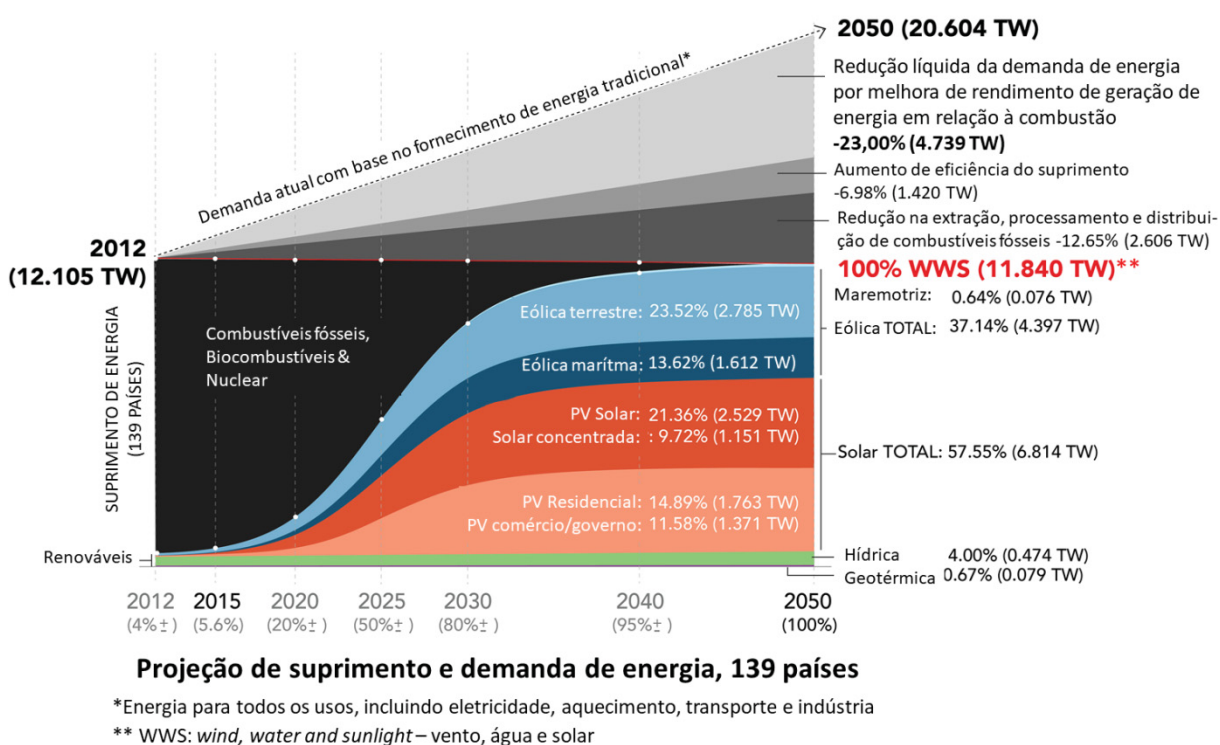


FIGURA 1 – Incremento de capacidade energética global baseada em energias renováveis. Adaptado de ^[4]

O uso da energia solar pode se dar de diferentes formas, direta ou indiretamente, através de dispositivos fotovoltaicos (DF) para conversão de luz em energia elétrica;

sistemas termosolares, que utilizam a radiação solar para aquecimento; ou fotossíntese artificial, gerando energia pela quebra de água e geração de H_2 , que pode ser armazenado e consumido posteriormente.^[5]

1.1. CÉLULA SOLAR SENSIBILIZADA POR CORANTE

A célula solar sensibilizada por corante (DSSC – *dye sensitized solar cell*) é um tipo de DF na qual a absorção de luz é realizada por um corante fotossensibilizante. A DSSC faz parte da terceira geração de DF que se baseia em filmes finos de sistemas híbridos orgânico/inorgânico. Numa DSSC, a luz é absorvida por um corante que, sob a excitação, promove um elétron para um semiconductor (geralmente TiO_2) em contato com o ânodo transparente (vidro recoberto por ITO ou FTO). A redução do corante é então feita por um eletrólito (I^-/I_3^-) e este é regenerado no cátodo, geralmente constituído por Pt. Um contato externo entre os dois eletrodos leva a geração de corrente, como ilustrado na FIGURA 2.

Além do custo, estabilidade e vida útil de uma célula solar, o parâmetro mais importante a ser avaliado é a eficiência de conversão de luz solar em energia elétrica. A eficiência total de um DF depende de cada um dos processos internos de transferência e transporte de portadores de carga (par elétron-buraco), que dependem não só dos materiais constituintes da célula, mas também da geometria e disposição dos mesmos dentro do dispositivo.

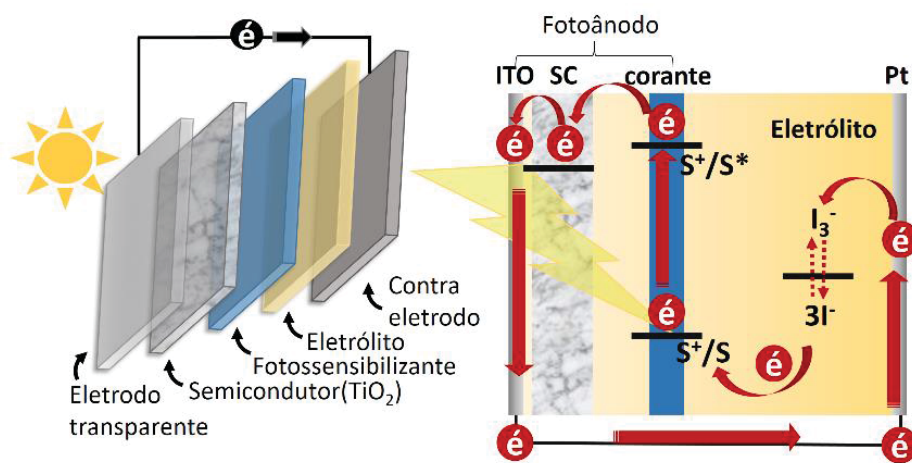


FIGURA 2 – Esquema do funcionamento de uma DSSC.

Nesse sentido, nanomateriais trazem diversas vantagens na construção de PV, reduzindo diversas limitações de dispositivos convencionais, sendo possível ter um controle fino de propriedades bem como do *bandgap*, diminuindo a espessura dos filmes aumentando a eficiência de absorção de luz, produzindo células com maior área superficial ativa e menor tamanho e permitindo a construção de dispositivos flexíveis.^[6, 7]

O'Regan e Grätzel foram pioneiros em empregar nanoestruturas em DSSC, em 1991. Na época, os principais problemas desse tipo de célula eram a baixa estabilidade química e baixa absorção da luz incidida por parte dos corantes utilizados. Visando melhorar a absorção, os pesquisadores utilizaram nanopartículas de TiO_2 como semicondutor, aumentando significativamente a área superficial e em consequência a quantidade de corante incorporada na célula. O dispositivo produzido apresentou melhoras tão significativas na absorção de luz e estabilidade que até hoje as DSSCs são conhecidas como células de Grätzel.^[8]

A eficiência da DSSC está fundamentalmente relacionada à área superficial do TiO_2 (ou o semicondutor empregado) e à capacidade de ancorar o sensibilizante, uma vez que uma interação efetiva entre esses componentes é a base de funcionamento da DSSC. Nesse sentido pesquisas relacionadas ao fotoânodo focam no aumento da área ativa do SC através de novas arquiteturas, crescimento orientado, partículas nanoestruturadas e aumento da porosidade.^[9-12] Mesmo assim, o transporte ineficiente de elétrons pelo sólido e consequente altas taxas de recombinação representam um grande problema desse componente. Nanoestruturas de carbono (NC) como nanotubos de carbono (NTCs) e grafeno, apresentam alta área superficial e excelentes propriedades térmicas, elétricas e mecânicas que são ideais para aplicações em fotoânodo. De fato, as NC apresentam aplicação em todas as partes do dispositivo, sendo principalmente estudadas como substituto da platina como contra eletrodo.^[11, 13-16] Devido às propriedades elétricas e alta estabilidade das NC, seu emprego em DSSC aumenta o tempo de vida e melhora o transporte dos portadores de carga pela célula. Zhang e colaboradores, por exemplo, empregaram NTCs de dupla camada como contra eletrodo de uma DSSC, substituindo a platina, cuja função é fazer a compensação de carga dos pares redox do eletrólito. Os autores obtiveram um dispositivo de eficiência equivalente ao com Pt, porém com maior estabilidade e durabilidade.^[17] Resultados similares utilizando tipos diferentes de NTCs também foram obtidos por outros grupos.^[18-21] Mais recentemente, o grafeno também tem sido aplicado com essa finalidade, produzindo células com eficiências muito similares ou até mesmo superiores aos com platina.^[14] Além de atuarem como contra eletrodo, as NCs podem ainda fazer parte do fotoânodo, incorporados ao semicondutor e/ou ao substrato transparente. Du e colaboradores verificaram o efeito da concentração de NTCs de paredes múltiplas em compósitos de TiO_2 na eficiência dos dispositivos, e mostraram que a adição dos mesmos pode levar a um aumento de até 26% em relação ao dispositivo produzido com o material não modificado.^[22] Yen e colaboradores produziram um material híbrido formado por NTCs de paredes múltiplas, grafeno e nanopartículas de TiO_2 , visando aumentar a condutividade elétrica e diminuir a resistência a transferência de carga. O dispositivo híbrido apresentou uma eficiência 31% superior ao construído apenas com TiO_2 , novamente

evidenciando a potencialidade das NC nas DSSC.^[23] Outra aplicação das NC nas DSSCs, ainda que bastante escassa, é na composição do eletrólito presente entre os dois eletrodos. Wang e colaboradores adicionaram NTCs em cristais plásticos iônicos a fim de melhorarem a resistência mecânica, condutividade e permeabilidade dos íons I^-/I_3^- pelo plástico, construindo um dispositivo livre de eletrólito líquido.^[24] Velten e colaboradores adicionaram quantidades mínimas ($< 0,01$ % m/m) de nanofitas de carbono ao eletrólito convencional de iodo, visando o aumento da transparência do mesmo. Ao produzirem DSSCs invertidas (absorção de luz pelo cátodo), a adição nas nanoestruturas gerou um aumento de 22% na eficiência em relação ao dispositivo convencional.^[25] Lee e colaboradores estudaram o emprego tanto de MWCNTs quanto SWCNTs na substituição da platina como contra eletrodo, bem como disperso no eletrólito de I^-/I_3^- . Uma vez que a eficiência da célula solar está intimamente ligada aos processos de transferência de carga entre os materiais constituintes da célula, a presença de NTCs dispersos no eletrólito também pode favorecer os processos redox entre contra eletrodo/eletrólito e eletrólito/corante. De fato, os autores perceberam aumento na eficiência da célula de 3,22 % (branco, célula de Grätzel convencional) para 3,62% e 4,20% com SWCNTs e MWCNTs, respectivamente, dispersos no eletrólito. Esse aumento foi ainda mais evidente quando os NTCs foram utilizados como contra eletrodo.^[18] O que se tem observado no geral, é que tanto o grafeno quanto os NTCs podem atuar como mediadores no transporte de carga, aumentando a velocidade de transferência de elétrons.^[26, 27] A maior eficiência no transporte e transferência dos portadores de carga também faz com que a recombinação dos mesmos diminua, tornando a célula mais eficiente como um todo.^[28, 29] Além disso, devido à alta área superficial, também auxiliam num ancoramento mais efetivo do fotossensibilizante sobre o semicondutor, levando a aumentos consideráveis na eficiência do dispositivo.^[22, 23]

Tradicionalmente, os fotossensibilizantes utilizados em DSSC são corantes de complexos de rutênio, como o N3 e *Black Dye* N749. Apesar de altas eficiências, esses complexos apresentam alto custo, toxicidade e baixa estabilidade, degradando na presença de água ou fotodegradando ao longo do uso.^[30, 31] Corantes naturais consistem uma alternativa de baixo custo e toxicidade. Apesar da interação desses corantes com o TiO_2 variar de acordo com a sua estrutura, ela geralmente é limitada pelo tamanho da molécula e a distância entre o grupo de ancoragem e o centro fotossensibilizante.^[32] A aglomeração das moléculas e absorção estreita também são problemas relacionados a essa classe de sensibilizantes, assim como baixa eficiência e estabilidade, apesar de muitos avanços já terem sido feitos nessa direção.^[31, 33, 34]

Outra desvantagem das DSSC tradicionais é o uso de eletrólitos orgânicos. Por um lado, a umidade tem grande impacto na estabilidade e eficiência dos dispositivos, enquanto que o uso de solventes voláteis gera problemas ambientais relacionados a vazamentos e

descarte. Devido a isso, essas células requerem processos de fabricação mais caros e dispendiosos.^[35, 36] Apesar de inúmeros estudos envolvendo técnicas de construção de DSSCs, a presença de água se mostra como um problema permanente, seja pela contaminação de solventes ou pela permeação através do substrato. Além disso, eletrólitos orgânicos apresentam um evidente problema de temperatura de operação, principalmente considerando constante exposição solar, diminuindo a estabilidade através da expansão que pode comprometer a vedação dos dispositivos e consequentemente sua segurança. Finalmente, o emprego desses solventes limita a natureza dos substratos, principalmente plásticos e flexíveis, indo na contramão das tecnologias emergentes.^[12, 37, 38] DSSCs baseadas em eletrólitos aquosos se mostram como uma alternativa mais sustentável e barata, mimetizando o processo de fotossíntese, o que de fato tem sido o foco de pesquisas relacionadas a DSSC nos últimos anos.^[36, 39] Entretanto, a grande maioria dos fotossensibilizantes desenvolvidos até hoje são solúveis ou sensíveis a meios aquosos, fazendo com que seja necessário o desenvolvimento de diferentes materiais e configurações de dispositivos.^[40-42]

1.2. BATERIAS

Visto que grande parte das fontes de energia renováveis são dependentes do clima e/ou do tempo, é necessário ter formas eficientes de armazenagem de energia. Para isso, o sistema de armazenamento deve atender os chamados 3E: energia (densidade de energia e potência), economia (baixo custo) e ecológico (seguro e não tóxico) – do inglês *energy, economics and environmental*.^[43] Em larga escala, o armazenamento de energia se dá principalmente por acumulação hidráulica (ou armazenamento por bombeamento de água – *pumped hydropower system*), que representa 99% de toda a capacidade de armazenagem do mundo.^[44] Apesar da boa eficiência, esses sistemas apresentam alto custo, dependem da localização/relevo, além de não produzir energia com alta potência e a curto prazo. Em contrapartida, baterias são tecnologias já bastante desenvolvidas para aplicação em dispositivos pequenos e portáteis, apresentando-se como uma alternativa para armazenagem em larga escala.

Dentre os diferentes tipos de bateria, as de íon-Lítio (LIBs) são umas das mais empregadas. De maneira geral, uma LIB é composta de três partes: um cátodo, um ânodo e um eletrólito. Quando se descarrega, o cátodo geralmente composto de um óxido de lítio (LiCoO_2) atua como polo positivo e ganha íons lítio. O ânodo (geralmente de carbono) por sua vez, atua como polo negativo, oxidando e perdendo esses íons. Quando a bateria é carregada, o processo inverso acontece. Durante os ciclos de carga e descarga, íons lítio se movem pelo eletrólito, geralmente constituído de sais de lítio como o LiPF_6 .^[45] De maneira

geral, as LIBs apresentam alta voltagem e densidade de energia, além de boa durabilidade. Entretanto, baixa velocidade de carga, alto custo de matéria-prima e os riscos associados aos eletrólitos orgânicos comprometem o seu uso em larga escala. A substituição dos eletrólitos orgânicos por aquosos resolve boa parte desses problemas. Assim como nas DSSCs, baterias aquosas são mais fáceis de produzir além de serem muito mais baratas tanto no sentido de processamento quanto dos materiais empregados. Além disso, eletrólitos aquosos são mais seguros, baratos e condutores que os orgânicos, diminuindo ainda mais o custo da bateria. Nessa perspectiva, baterias aquosas atendem 2 dos 3E, mas ainda apresentam baixa densidade de energia e tempo de vida, que necessitam de melhoras significativas para qualificá-las como sistemas eficientes de armazenamento de energia.

A primeira bateria aquosa de intercalação de íon-Li reportada data de 1994, por Li e colaboradores.^[46] O dispositivo constituído de um cátodo de LiMn_2O_4 e ânodo Li_xVO_2 em solução básica de LiNO_3 apresentou capacidade de 10 mAh e voltagem de operação próximo a 1.5 V. De maneira similar à LIBs, a operação desse dispositivo se baseia na intercalação de íons na estrutura de ambos os eletrodos durante os ciclos de carga e descarga – denominadas baterias de intercalação. Desde então, diversos avanços foram feitos nesse sistema, levando ao desenvolvimento de novos tipos de configuração de dispositivos híbridos que combinam materiais de intercalação com eletrodos metálicos, óxidos ou sulfetos, conforme representado na FIGURA 3.^[47]

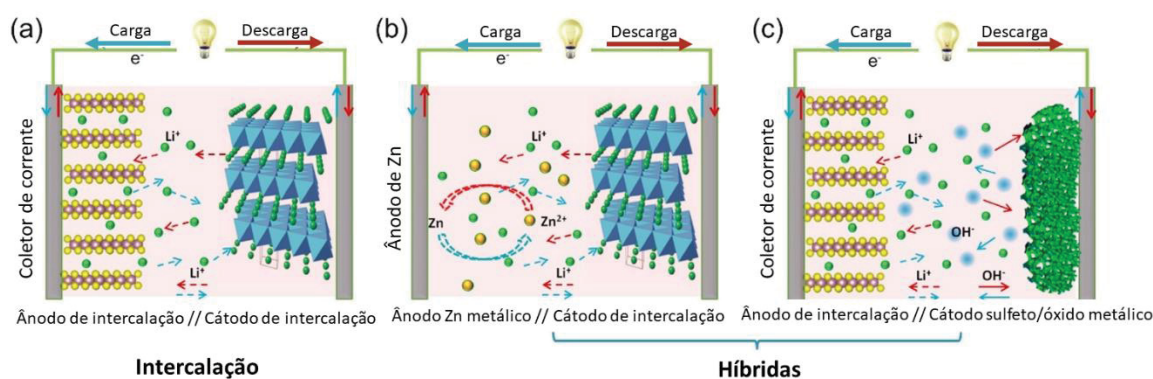


FIGURA 3 – Esquema de baterias aquosas (a) de intercalação e (b,c) híbridas. Adaptado de ^[47].

A janela de potencial operacional nas baterias aquosas está limitada pelos processos de decomposição da água a partir dos quais há a geração de gases no dispositivo, mantendo-se em torno de 1,23 V, tornando a densidade de energia significativamente menor que as baterias orgânicas que operam acima de 3V. Dessa forma, os materiais empregados para eletrodos de baterias aquosas devem apresentar processos redox dentro dessa faixa útil e dependente do pH (FIGURA 4).^[48]

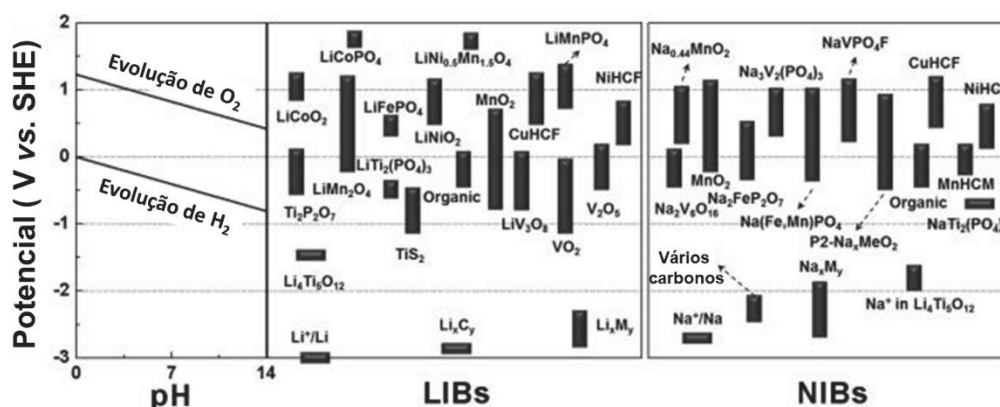


FIGURA 4 – Janela dos potenciais de decomposição da água em função do pH, e as faixas dos processos eletroquímicos de materiais tipicamente aplicados em baterias. Adaptado de [48]

Várias características devem ser consideradas no emprego de materiais para baterias deste tipo, visto que parâmetros como capacidade, potência e voltagem, bem como tempo de vida útil, dependem diretamente dos materiais componentes da bateria, permeabilidade dos íons e mobilidade dos mesmos pelo eletrólito.[45] De maneira geral, espera-se que um material empregado em baterias aquosas apresente alta capacidade de acomodação de íons lítio, já que maior capacidade leva a uma maior carga acumulada. Além disso, deve apresentar baixa expansão ou contração na entrada e saída de íons, mantendo sua capacidade por vários ciclos de carga e descarga, alta condutividade térmica e elétrica, alta estabilidade e baixo custo.[49] Uma severa limitação das baterias aquosas é a performance apresentada pelas estruturas de carbono tipicamente empregadas em baterias orgânicas, visto a instabilidade do processo de intercalação de íons lítio em potenciais negativos em meio aquoso.[50] Entretanto, é observado que a formação de compósitos e recobrimento de diferentes materiais anódicos por estruturas de carbono aumenta significativamente a estabilidade e performance das baterias.[48, 51]

Apesar das LIBs aquosas terem as suas vantagens em relação às orgânicas, o alto custo associado à presença de lítio, elemento bastante escasso, ainda é um problema. Por outro lado, tanto potássio quanto sódio são bem mais abundantes, o segundo sendo o 4º elemento mais abundante da Terra, com seu custo de extração bastante inferior ao lítio. Dessa maneira, baterias baseadas em íons-Sódio (NIBs) e íons-Potássio (KIBs) são uma alternativa às LIBs, que tem ganho crescente destaque.[48, 52] O uso desse sistema diminui em muito o custo do dispositivo, devido aos sais e materiais eletródicos utilizados. Além disso, ambos os cátions são menos tóxicos que o Li, tornando a cadeia de fabricação, descarte e reuso muito mais segura e ambientalmente favorável.[53] Com raios hidratados inferiores ao lítio[54], a mobilidade destes íons em meio aquoso é muito maior, aumentando a

taxa de transferência e diminuindo perdas de energia, melhorando a eficiência dos dispositivos em comparação ao lítio.^[55-58]

O emprego de materiais nanoestruturados também desempenha um papel fundamental no aperfeiçoamento desses dispositivos. Dentre algumas vantagens, pode-se citar a miniaturização, flexibilidade na arquitetura dos dispositivos, maior eficiência e segurança, redução de custos, entre outros.^[59] Uma classe de materiais que tem recentemente apresentado resultados bastante promissores em baterias desse tipo são os hexacianometalatos (HCMs), que possuem uma estrutura porosa com seletividades definidas pelos metais na estrutura.

1.3. HEXACIANOMETALATOS

Hexacianometalatos constituem uma classe de compostos com fórmula geral $A_xM_y[M'(CN)_6]_z \cdot nH_2O$. Em sua estrutura cúbica de face centrada (cfc), os metais M e M' coordenam-se, respectivamente, ao nitrogênio e ao carbono, sendo A um cátion. Apesar de formalmente ser representado por uma relação estequiométrica 1:1 entre M e M', na realidade diferentes proporções podem ocorrer, como mostrado na FIGURA 5.^[60, 61] Os HCMs assemelham-se muito às redes metalorgânicas (*metal organic frameworks* – MOFs), entretanto, são muito mais estáveis, principalmente em água.

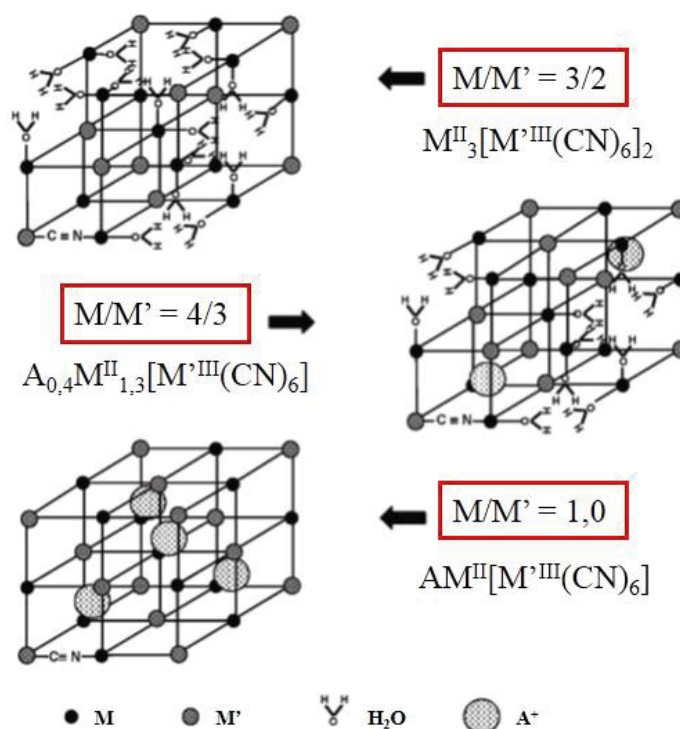


FIGURA 5 –Representação estrutural de hexacianometalatos com diferentes relações M/M'.^[61]

Dentre os HCMs, o azul da Prússia ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é sem dúvida o composto mais conhecido e aplicado, sendo os demais HCM frequentemente denominados de análogos de azul da Prússia (AAP). Desde que Neff reportou as propriedades eletroquímicas do AP pela primeira vez em 1978, esse material recebeu enorme interesse, sendo extensivamente estudado principalmente para sensores eletroquímicos, devido ao seu comportamento catalítico na redução de H_2O_2 .^[62-66] Apesar de uma das primeiras aplicações reportadas para o AP ser baseado na sua estrutura porosa, como um eletrodo íon seletivo, foi apenas uma década depois que a potencialidade da sua estrutura começou a ser explorada.^[67] A estrutura porosa com sítios de tamanho reduzido, bem como o comportamento redox e eletrocromico bastante característico do AP, tornou-o um material de larga utilização em modificação de eletrodos para as mais diversas aplicações, desde baterias^[68], armazenagem de hidrogênio^[69], dispositivos eletrocromicos^[70, 71], e sensores^[64, 72-74]. A troca das espécies férricas e ferrosas por outros metais nos AAP permite modular o tamanho dos poros, visto que eles dependem do tamanho das unidades $\text{M}'\text{-CN-M}$. Além disso, novas propriedades emergem da troca dos centros metálicos. As diferentes possibilidades de combinação de metais coordenados ao C e ao N leva a obtenção de inúmeros compostos de coordenação com propriedades únicas, ampliando a gama de aplicações.^[60, 75-77]

Mudanças no estado de oxidação dos centros metálicos são acompanhadas da intercalação de cátions para a compensação de carga, que ocorre rápida e reversivelmente e com pouca deformação da estrutura, características importantes para o emprego em baterias.^[78] Já foi demonstrado o uso de (A)AP em LIBs, NIBs e KIBs meios aquosos e orgânicos.^[79-83] Íons divalentes também podem ser intercalados em HCMs com estruturas de grandes vacâncias.^[84, 85] Como exemplos destes materiais aplicados em baterias, podemos citar o trabalho de Lu e colaboradores, que avaliaram o comportamento do azul da Prússia e diferentes análogos (de Mn, Co, Zn e Ni) como NIBs, mostrando que os materiais apresentaram boa reversibilidade nos processos de carga e descarga (CD), apesar das capacidades obtidas não serem muito elevadas.^[86] Eftekhari aplicou filmes de AP como cátodo e KBF_4 como ânodo em baterias de potássio, ou LiBF_4 em baterias de lítio. No primeiro caso, o material apresentou excelentes resultados, com alta capacidade de armazenamento e estabilidade acima de 500 ciclos de CD. Por outro lado, o material se mostrou altamente instável na presença de lítio, perdendo mais de 80% na capacidade de armazenamento após 100 ciclos.^[87] Wessells e colaboradores demonstraram que é possível modular a voltagem de cela modulando a proporção entre Ni e Cu no análogo do tipo $\text{Ni}_x\text{Cu}_y\text{HCFe}$, e que esse potencial é dependente do cátion de intercalação (K^+ ou Na^+).^[88] Apesar do AP e da maioria de seus análogos apresentarem potenciais redox bastante positivos, alguns análogos apresentam características adequadas para serem empregados

também como ânodos. Nie e colaboradores estudaram análogos do tipo XHCCo ($\text{X} = \text{Co}, \text{Mn}$) como ânodos para intercalação de Li^+ em sistemas orgânicos. Enquanto o CoHCCo apresentou excelentes capacidades da ordem de 350 mAh g^{-1} , o análogo MnHCCo teve sua capacidade diminuída em 94% em menos de 100 ciclos de CD.^[89] Jayalakshmi e Scholz desenvolveram baterias compostas por (A)AP tanto no ânodo quanto no cátodo. Apesar do dispositivo constituído apenas com AP ter apresentado bons resultados de reversibilidade e capacidade, aqueles feitos com análogos de cobre e zinco apresentaram um desempenho bastante pior, atribuído às diferenças de cristalinidade e baixa estabilidade dos materiais.^[90]

As propriedades e o desempenho desses eletrodos estão intimamente relacionados com as características estruturais e a resposta eletroquímica dos HCMs, que dependem tanto da natureza das espécies M e M' quanto do tamanho das vacâncias, que atuam como sítios eletroativos e pontos de inserção de íons e moléculas. Em uma estrutura bem organizada, essas vacâncias tem tamanhos bem estabelecidos, capazes de tornar os HCM íon-seletivos.^[67, 91-93] O que normalmente se observa, é uma dependência entre raio do íon e tamanho da vacância, onde íons maiores tendem a ocupar sítios de estrutura corpo centrado, de maior tamanho, enquanto íons menores ocupam os sítios do tipo face-centrada. O oposto pode também ocorrer, apesar de ser energeticamente desfavorável.^[94, 95] A presença de íons de tamanhos incompatíveis com a estrutura do HCM também podem acarretar em perda de estabilidade e/ou eletroatividade durante os processos de oxidação e redução, quando a compensação de carga é necessária. Se o cátion for maior que a cavidade da estrutura cfc do HCM, este pode permanecer preso na estrutura, mesmo quando novamente oxidado e até mesmo ocasionar quebra de ligações.^[96-98] Apesar deste comportamento típico, comportamentos opostos já foram observados, onde HCM de menores parâmetros de cela apresentaram melhor desempenho, ou cátions maiores mostrarem melhores respostas.^[99, 100] De modo geral, estruturas com alta organização e cristalinidade normalmente apresentam melhores respostas, enquanto que a presença de defeitos permite alargar os canais de intercalação, porém diminuem a capacidade e estabilidade eletroquímica.^[80, 101-104] Essas características estão intimamente ligadas com o método de síntese dos materiais. A síntese dos HCMs é normalmente feita por duas rotas distintas: via precipitação química dos precursores $\text{M}'\text{Y}_x$ (MCl_2 , MSO_4 , etc) e um sal de hexacyanometalato ($[\text{M}'(\text{CN})_6]^{x-}$) ou por eletrodeposição sobre eletrodos de interesse. Entretanto, as evidências da correlação entre estrutura/propriedade e método de síntese do HCMs levou ao desenvolvimento de inúmeros outros métodos e condições de síntese visando a obtenção de materiais com maiores capacidades específicas. É demonstrado, por exemplo, que a síntese *via* precipitação lenta leva a uma diminuição do número de vacâncias na estrutura, aumentando a quantidade de cátions por unidade estrutural.^[105] A ausência de água de coordenação na estrutura, pela decomposição térmica do

hexacyanometalato triplica a capacidade do material sintetizado pelas rotas tradicionais.^[106] HCMs nanoestruturados também podem apresentar melhoras no desempenho, uma vez que apresentam maiores áreas ativas com poros mais acessíveis.^[107-109]

Quando considerando aplicações em DSSCs, ainda são bastante escassos os trabalhos que utilizam HCMs. Um trabalho de Ahn e colaboradores combina uma DSSC com um dispositivo eletrocromico, utilizando o AP como mediador redox e material eletrocromico complementar ao WO₃. O dispositivo final apresentou uma eficiência de conversão de 2,9% e eficiência eletrocromica de quase 37%.^[110] Numa concepção semelhante, Fan e colaboradores simultaneamente geraram e armazenaram energia solar combinando uma DSSC com uma bateria de íon-lítio, utilizando o AP como mediador redox no primeiro e cátodo no segundo.^[111] Já Rutkowska e colaboradores utilizaram um análogo de níquel como eletrólito sólido em uma DSSC, substituindo o eletrólito de iodo convencional.^[112] Entretanto, ainda não há trabalhos empregando HCMs como parte do fotoânodo ou fotossensibilizante desse tipo de dispositivo fotovoltaico.

Apesar do potencial de aplicação dos HCM em diversas áreas, eles podem apresentar baixa estabilidade eletroquímica. Além disso, esses materiais não são condutores, limitando o seu emprego isolado na forma de eletrodos.^[113, 114] Uma das maneiras de aumentar significativamente tanto a estabilidade quanto a condutividade desses materiais é através da preparação de nanocompósitos formados por HCM e nanotubos de carbono.^[115-117]

1.4. NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR NANOTUBOS DE CARBONO, AZUL DA PRÚSSIA E ANÁLOGOS

Em 1991 os NTCs foram reportados pela primeira vez, por Iijima, como subproduto da síntese de fulerenos.^[118] A sua estrutura é formada a partir do enrolamento da folha de grafeno (a unidade básica estrutural bidimensional cujo empilhamento origina a estrutura do grafite), apresentando diâmetro em escala nanométrica e comprimento até centímetros, conferindo-lhe alta razão de aspecto. ^[118] Existem dois principais tipos de NTCs, os de camada única (SWCNT – *single-walled carbon nanotubes*), que consistem em uma única folha de grafeno enrolada, e os de camadas múltiplas (MWCNT - *multi-walled carbon nanotubes*), com várias camadas de grafeno enroladas concêntricamente, como pode ser observado na FIGURA 6.^[119] No caso dos MWCNTs, suas propriedades são diretamente influenciadas pelo diâmetro interno do tubo e número de folhas concêntricamente enroladas, enquanto que os SWCNTs têm propriedades dependentes do diâmetro, ângulo e direção de enrolamento da folha de grafeno, podendo apresentar comportamento metálico ou semicondutor.^[120, 121]

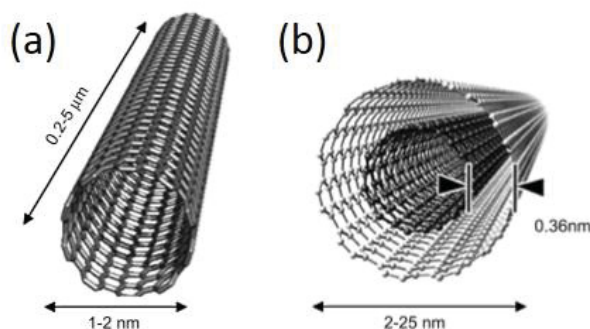


FIGURA 6 – Nanotubos de carbono de camada única (a) e camadas múltiplas (b).

De forma geral, NTCs apresentam alta condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica, flexibilidade e alta estabilidade térmica.^[122] Além disso, as paredes dos NTCs podem ser funcionalizadas, permitindo que diferentes materiais possam ser ancorados em sua estrutura e alterando suas propriedades, estendendo as possibilidades de aplicações.^[123] No setor energético, esses materiais têm mostrado resultados promissores em toda a cadeia de produção e abastecimento, desde a conversão de energia em células solares e fotólise de água, até armazenamento de energia em baterias, capacitores e armazenagem de hidrogênio, entre outros.

Considerando o emprego de NTCs na formação de compósitos com HCMs, eles promovem tanto a estabilização eletroquímica quanto aumento da condutividade, fazendo com que os nanocompósitos NTCs/HCM apresentem grandes melhoras em relação aos seus componentes individuais. A estabilidade dos HCM nestes nanocompósitos vem sendo atribuída à interação com os nanotubos, o que significa que melhores materiais são obtidos quando esta interação é otimizada.^[115, 117, 124, 125] Apesar dos inúmeros estudos envolvendo nanocompósitos NTCs/HCMs, seu emprego em dispositivos de energia, como baterias, fotovoltaicos ainda são bastante escassos, principalmente no uso de AAP.^[116, 126, 127]

A obtenção de compósitos NTCs/(A)AP pode se dar por duas rotas principais: a primeira consiste na preparação prévia dos dois materiais, NTCs e (A)AP, seguido da mistura dos componentes através do preparo de pastas, *layer-by-layer* entre outras técnicas;^[128] o outro método se baseia na deposição eletroquímica do (A)AP sobre eletrodos de NTCs previamente preparados. A eletrodeposição usualmente ocorre por voltametria cíclica (VC) em solução aquosa acidificada contendo íons $[M'(CN_6)]^{3-}$ e M^{2+} .^[115]

No Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR foi desenvolvida uma nova rota de preparação de compósitos NTCs/AP baseada numa reação eletroquímica heterogênea entre íons ferricianeto em solução aquosa e espécies de ferro presentes no interior dos NTCs (NTC-Fe).^[129] Nesta rota em particular, o AP é formado diretamente sobre as paredes dos NTCs, ocorrendo um contato efetivo entre os dois materiais que torna o compósito

química e eletroquimicamente muito estável. A alta estabilidade do compósito obtido por esta rota também possibilita um bom desempenho quando aplicado como sensor e material eletrocromico.^[129-131] Essa rota foi adaptada para a preparação de compósitos do tipo NTC/AAP por duas vias distintas: i) substituindo-se o sal em solução por $K_4[Ru(CN)_6]$, o análogo púrpura de Rutênio (PR), de fórmula $Fe_4[Ru(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$ foi preparado, formando o compósito NTC/PR;^[132] ii) utilizando-se NTCs diferentes, com preenchimento constituído de espécies de cobalto ao invés de ferro (NTC-Co), e a solução de $K_3[Fe(CN)_6]$, o análogo hexacianoferrato de cobalto (CoHCFE), de fórmula $Co_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ foi sintetizado.^[133] A FIGURA 7 mostra um esquema da rota original de formação do compósito NTC/AP e sua adaptação para a formação dos análogos.

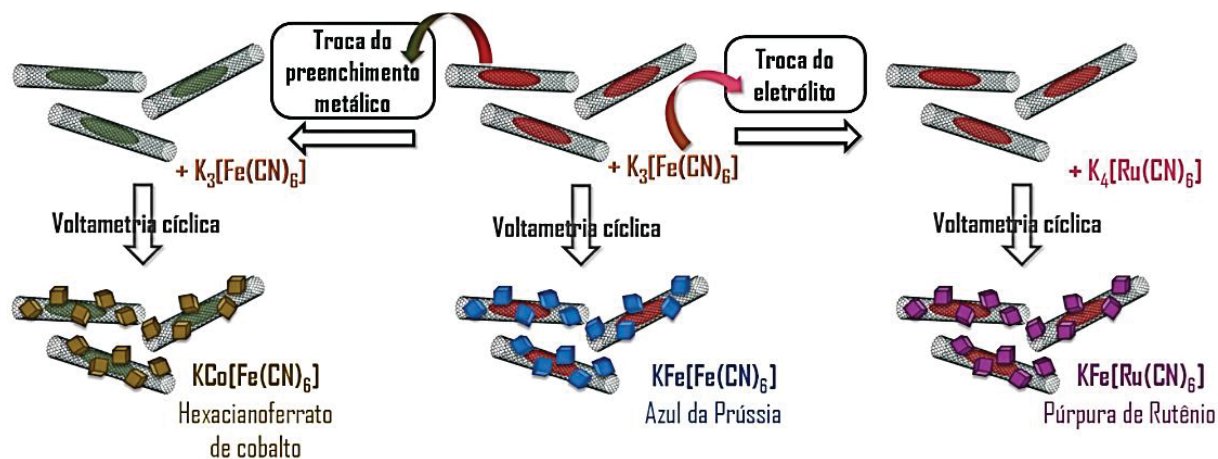


FIGURA 7 – Esquema da rota de formação dos compósitos NTC/(A)AP.

Os compósitos NTC/(A)AP podem ser processados de diferentes formas, como pasta de carbono ou na forma de filmes finos. Materiais na forma de filmes finos apresentam algumas vantagens, como pequena massa de material necessário, grande área superficial, maior tempo de vida útil e transparência, sendo essa última característica essencial em aplicações como dispositivos fotovoltaicos ou eletrocromicos.

O GQM-UFPR desenvolveu uma rota bastante simples de processamento de materiais e compósitos na forma de filmes finos, transparentes e autossustentados, utilizando sistemas bifásicos onde o filme é formado em interfaces L/L sob agitação.^[134] A partir desta rota já foram desenvolvidos diversos filmes de materiais de carbono^[135], compósitos poliméricos^[134, 136-139] e de nanopartículas metálicas.^[140, 141] Sistemas bifásicos líquido/líquido (L/L) têm sido explorados tanto no estudo de processos de transferência de elétron e/ou íons, mas também na preparação de materiais nanoestruturados.^[142, 143] A interface entre líquidos imiscíveis fornece um ambiente livre de defeitos favorável à deposição de partículas. Movidas pela diminuição da energia interfacial, partículas dispersas

em uma das fases espontaneamente migram para a interface L/L.^[144-146] Para partículas micrométricas, a redução da energia livre é da ordem de $10^7 k_B T$ (k_B = constante de Boltzmann e T temperatura), formando estruturas auto-montadas bastante estáveis e irreversíveis. Para estruturas nanométricas, a diminuição da energia é de 10^1 a $10^4 K_B T$. Nesse caso, partículas muito pequenas (<5 nm) podem ser removidas da interface, formando filmes menos estáveis.^[145] O sistema bifásico pode ser utilizado para imobilizar partículas previamente sintetizadas de forma organizada;^[147] funcionalizar nanopartículas seletivamente^[148], sintetizar filmes finos autossustentados a partir de precursores dispersos nas diferentes fases, onde a interface atua como ponto de contato entre reagentes presentes em fases distintas;^[149] ou preparar compósitos.^[150]

A combinação das duas rotas descritas pelo GQM permite a formação de filmes finos e homogêneos de compósitos NTC/(A)AP, através do processamento e deposição de filmes de NTCs em substratos adequados *via* o método interfacial L/L, e posterior eletrodeposição dos HCMs utilizando os filmes como eletrodos de trabalho. Entretanto, essa metodologia também possui algumas restrições, quanto às características do substrato utilizado. Uma vez que os filmes são submetidos a VCs em soluções de $[M'(CN)_6]^{x-}$, não é possível usar substratos metálicos que reajam com essas espécies. Além disso, o emprego de substratos não condutores ou flexíveis restringe a área e a homogeneidade com que os compósitos são formados, limitando alguns aspectos da aplicação e construção de dispositivos. Dessa forma, é também interessante considerar a obtenção do compósito NTC/(A)AP por inteiro na interface L/L, onde ele poderia ser posteriormente depositado diretamente sobre o substrato de interesse.

Além de reações espontâneas entre duas fases nos sistemas L/L, a deposição de materiais também pode ocorrer através da polarização da interface entre duas soluções eletrolíticas imiscíveis.^[151, 152] Nesse caso pode-se utilizar não só os parâmetros de síntese comuns em sistemas L/L, como concentração, pH e tempo, mas também a polarização da interface, que governa a taxa de transferência de íons e elétrons entre as fases, permitindo um controle ainda mais fino na síntese.^[143, 153, 154] O grupo de pesquisa em eletroquímica de Manchester – UK utiliza esse tipo de sistema no preparo de diferentes materiais ou compósitos, reportando a síntese de polímeros e nanopartículas de Au, Pd e Pt na ausência e presença de NTCs e grafeno imobilizados na interface. O controle rigoroso das características de cada fase permite inclusive a funcionalização assimétrica de nanoestruturas de carbono por nanopartículas diferentes em cada lado da interface.^[151, 153, 155-162] É possível então que o controle da polarização de um sistema bifásico contendo NTCs permita a formação de compósitos NTC/HCM em interfaces L/L.

Considerando a potencialidade de NTCs e HCMs em aplicações na geração e armazenamento de energia e os bons desempenhos observados para os compósitos

NTC/(A)AP desenvolvidos no GQM em trabalhos anteriores, o foco deste trabalho consiste no estudo desses materiais na aplicação em dispositivos fotovoltaicos e baterias.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral o preparo de diferentes nanocompósitos formados entre azul da Prússia e seus análogos, nanotubos de carbono e TiO_2 para aplicação em dispositivos fotovoltaicos e baterias.

Como objetivos específicos:

- i) estudar o efeito do cátion presente na eletrodeposição dos (A)AP na formação de compósitos NTC/(A)AP na estrutura e propriedades dos mesmos;
- ii) avaliar os filmes finos de nanocompósitos do tipo NTC/(A)AP quanto ao desempenho como cátodo de baterias aquosas de íons-potássio, -sódio e -lítio;
- iii) obter compósitos do tipo NTC/AP em interfaces L/L por eletrodeposição;
- iv) obter compósitos do tipo NTC/AP em interfaces L/L via síntese química;
- v) estudar a cinética e mecanismo de crescimento do AP sobre filmes de NTC-Fe;
- vi) preparar eletrodos de carbono ativado e de subprodutos de síntese de NTC-Co para aplicação como ânodo de baterias aquosas;
- vii) construir e testar baterias aquosas baseadas nos filmes compósitos de NTC/(A)AP e diferentes ânodos;
- viii) obter e otimizar o preparo de filmes finos e transparentes de compósitos do tipo NTC/ TiO_2 ;
- ix) formar compósitos NTC/ TiO_2 /(A)AP a partir de filmes NTC/ TiO_2 ;
- x) testar dos compósitos NTC/ TiO_2 /(A)AP como fotoânodo em medidas de fotocorrente e otimização das condições para aplicação em dispositivos fotovoltaicos;
- xi) caracterizar todos os materiais obtidos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES

Os seguintes reagentes e solventes foram utilizados sem purificação prévia: $K_3[Fe(CN)_6]$ (Sigma-Aldrich e Vetec), $K_4[Fe(CN)_6]$ (Sigma-Aldrich), LiCl (Sigma Aldrich e Vetec), KCl (Vetec), NaCl (Vetec), $K_4[Ru(CN)_6]$ (Aldrich), $FeCl_3$ (Acros Organics), Cobaltoceno (Aldrich), $CoCl_3$ (Neon), TiO_2 (Aldrich), cloreto de bis(trifenilfosforanilideno)amônio (BTPPACl – Sigma-Aldrich), tetraquis(4-fluorfenil)borato de sódio desidratado (NaTFPB – Alfa Aesar), ácido trifluoracético (TFA – Aldrich), Tolueno (Aldrich e Carlo Erba), 1,2-diclorobenzeno (DCB – Aldrich), ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich), solução de ácido nítrico (Sigma-Aldrich), ácido clorídrico (Sigma-Aldrich), clorofórmio (Biotec), carbono ativado (YEC-8A). O tetraquis(4-fluorfenil) borato de bis(trifenilfosforanilideno)amônio (BTPPATFPB) foi sintetizado pela mistura e recristalização do BTPPACl e NaTFPB.^[163] O ferroceno (Acros Organics) foi previamente purificado por sublimação e recristalização. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura.

3.2. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO

Os NTCs preenchidos com espécies de ferro (NTC-Fe) e cobalto (NTC-Co) foram sintetizados de acordo com a metodologia descrita no GQM, através do método de deposição química de vapor (*chemical vapour deposition* – CVD).^[164, 165] Resumidamente, para a síntese dos NTC-Fe, 0,70 g de ferroceno são inseridos em um tubo de quartzo dentro de um forno tubular de duas regiões. O sistema é fechado e purgado com um fluxo controlado de argônio. O ferroceno é sublimado na primeira região, aquecida a 300°C, e arrastado pelo fluxo de argônio até a segunda região, mantida a 900°C, onde ocorre a formação dos NTCs. Os NTC-Co são sintetizados de forma análoga, utilizando-se cobaltoceno como precursor. O material é pesado em uma *glove bag* e posicionado na primeira região do forno, aquecida a 200°C, e arrastada por um fluxo de argônio até a segunda região, a 900°C. Visando remover impurezas como outras formas de carbono e espécies metálicas não encapsuladas, ambos os NTCs foram tratados antes do uso. Os NTC-Fe (20 mg) foram tratados em banho de ultrassom com TFA (5 mL) em tolueno (50 mL) por 2h. O material tratado foi centrifugado e lavado com tolueno e acetona e seco em estufa a 80°C. Os NTC-Co foram tratados termicamente, aquecidos a 280°C por 2 horas sob fluxo de ar.

3.3. PREPARO DE FILMES INTERFACIAIS DE NANOTUBOS DE CARBONO

Filmes finos de NTC-Fe e NTC-Co, denominados NFe e NCo, respectivamente, foram preparados conforme o método bifásico desenvolvido no GQM (FIGURA 8).^[134] Para o preparo do filme NFe, 0,30 mg de NTC-Fe foram dispersos em 20 mL de tolueno em ultrassom de ponta (Cole-Parmer CP505) durante 10 minutos, com 40% de amplitude e pulsos ligado/desligado de 59/59s em banho de gelo. Essa dispersão foi colocada sob agitação de 2500 rpm com 20 mL de água ultrapura em um balão de 50 mL. Para o filme NCo, 0,30 mg desse material foi disperso em 20 mL de clorofórmio em ultrassom de ponta por 15 minutos, com 50 % de amplitude e pulsos 50/10s em banho de gelo. Da mesma forma, a dispersão foi adicionada a um balão de 50 mL contendo 20 mL de água ultrapura sob agitação de 2500 rpm. Após cessada a agitação, os filmes de NTCs são espontaneamente formados na interface entre os dois líquidos. Antes da deposição em substratos, as fases foram trocadas por solvente puro, para retirar quaisquer impurezas. No caso do filme NCo, o clorofórmio foi substituído por tolueno. Os filmes foram transferidos com o auxílio de uma pipeta para um bquer contendo água e os substratos adequados suportados por uma haste. A deposição dos filmes é feita levantando-se a haste de suporte.^[135] Após a deposição, os filmes foram secos em mufla por 2 horas a 200 °C. Para o estudo da eletrodeposição na interface L/L, as fases do filme NFe foram trocadas por solvente puro, e o tolueno substituído por diclorobenzeno (DCB). Com o auxílio de uma pipeta o filme foi transferido para a cela de 4 eletrodos contendo a interface água/DCB.

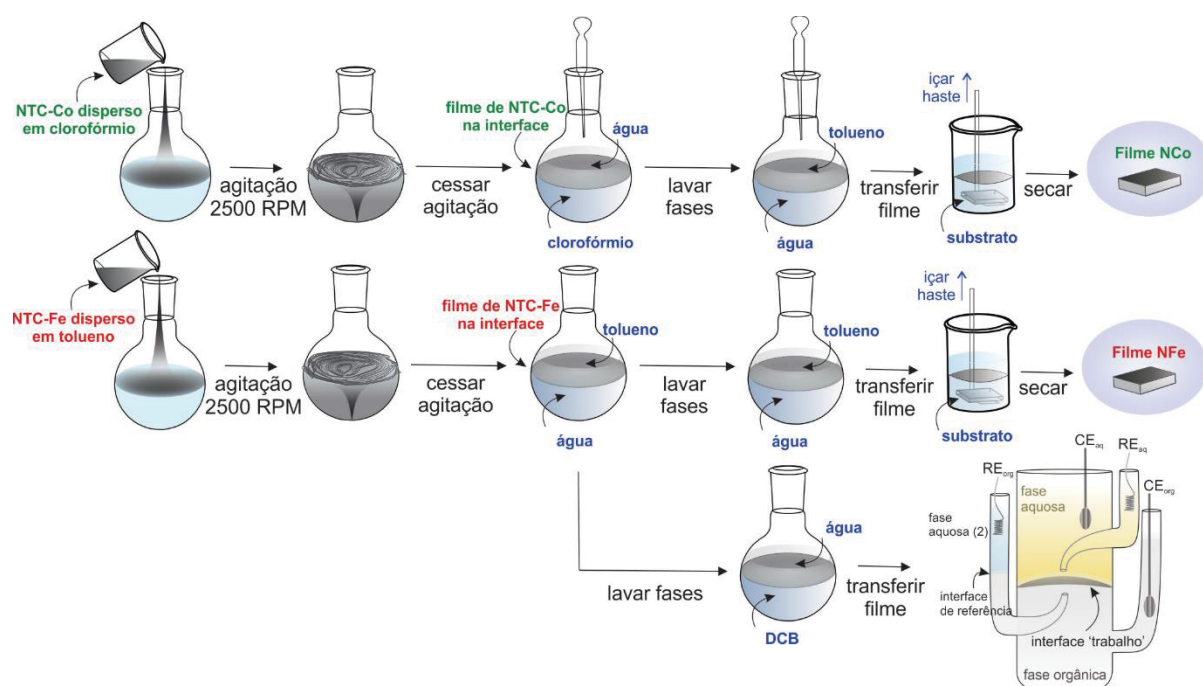


FIGURA 8 – Esquema da preparo de filmes NFe e NCo pelo método interfacial.^[166]

3.4. PREPARO DE FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO E TiO_2

Filmes finos de NTC/ TiO_2 (NTC-Fe) também foram preparados pelo método interfacial, de forma similar ao esquema da FIGURA 8. Duas rotas foram empregadas: em uma o TiO_2 foi disperso juntamente com os NTCs na fase orgânica, enquanto que em outra os materiais foram dispersos em fases distintas, NTCs em tolueno e TiO_2 em água (FIGURA 9). A dispersão de NTC-Fe foi feita com 0,60 mg de material em 40 mL de tolueno, em ultrassom de sonda por 10 minutos a 40% de amplitude e pulsos ligado/desligado 50/10 s, em banho de gelo. Quando na fase orgânica, 1,0 mg de TiO_2 foi disperso juntamente com o NTC-Fe nas mesmas condições sendo a dispersão final adicionada à 40 mL de água ultrapura sob 2500 rpm de agitação. Quando na fase aquosa, 1,0 mg do material foi disperso em 40 mL de água ultrapura por 10 minutos em ultrassom de ponta a 40% de amplitude em pulsos ligado/desligado 50/10 s em banho de gelo na qual foi adicionada a dispersão de NTC em um sistema sob 2500 rpm de agitação. Após cessada a agitação, ambas as fases foram lavadas e trocadas para a remoção de eventuais materiais que não estivessem na interface. Os filmes foram depositados sobre ITO e secos em mufla por 2h a 200 °C. Os compósitos foram denominados de acordo com a fase em que o TiO_2 foi disperso. NFe/ TiO_2aq e NFe/ TiO_2org para as fases aquosa e orgânica, respectivamente.

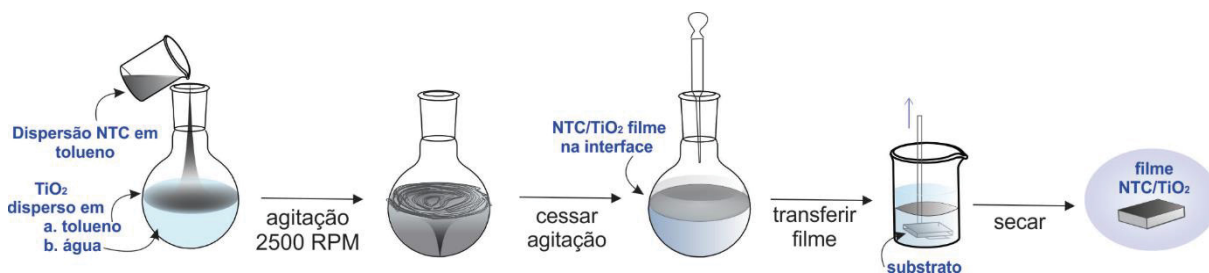


FIGURA 9 – Esquema da preparo de filmes NFe/ TiO_2 pelo método interfacial.^[167]

3.5. ELETRODEPOSIÇÃO DE AZUL DA PRÚSSIA E ANÁLOGOS SOBRE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO E NANOTUBOS DE CARBONO/ TiO_2 DEPOSITADOS SOBRE ITO

As eletrodeposições do AP, PR e CoHCFE foram feitas através da metodologia desenvolvida no GQM, que se dá pela reação heterogênea das espécies metálicas presentes no interior dos NTCs e uma solução aquosa do sal adequado.^[129] Cada um dos materiais foi eletrodepositado em condições otimizadas de acordo com trabalhos anteriores através de voltametria cíclica, usando um potenciostato μ Autolab tipo III (Methrom), uma

cela convencional de três eletrodos, um fio de Pt como contra eletrodo (CE), Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) como referência (ERef) e filmes de NTC como eletrodo de trabalho (ET). As condições de eletrodeposição de cada compósito estão apresentadas na TABELA 1.

TABELA 1 – Condições experimentais de eletrodeposição dos (A)AP.

Compósito	ET	Eletrólito	pH	Janela de Potencial / V
NFeAP ^[130]	NFe	K ₃ [Fe(CN) ₆] 1,0 mmol L ⁻¹	7,00	-0,30 a 1,40
NFePR ^[132]	NFe	K ₄ [Ru(CN) ₆] 1,0 mmol L ⁻¹	4,00	-0,30 a 1,20
NCoHCFE ^[165]	NCo	K ₃ [Fe(CN) ₆] 0,1 mmol L ⁻¹	4,00	-0,30 a 1,00

Para todos os compósitos: vel. varredura 50 mV s⁻¹, nº total de ciclos: 100. CE: fio de Pt; ERef: Ag/AgCl (KCl 3 mol.L⁻¹) Eletrólito de suporte: KCl, NaCl ou LiCl, 0,1 mol L⁻¹.

Por exemplo, o compósito com AP foi sintetizado usando um filme NFe como ET, realizando-se VCs de -0,30 a 1,40 V com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ numa cela eletroquímica contendo solução aquosa de 1,0 mmol L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆] e 0,1 mol L⁻¹ de XCl (X = K, Na ou Li), pH 7,0, num total de 100 ciclos. Para os compósitos do tipo NTC/(A)AP, três diferentes eletrólitos de suporte (ES) foram empregados, KCl, NaCl e LiCl a fim de se avaliar o efeito do cátion durante a síntese dos HCMs. Os compósitos foram nomeados de acordo com o filme usado como eletrodo de trabalho, o HCM eletrodepositado e o cátion do eletrólito de suporte. Por exemplo, o filme NFe modificado com AP usando KCl será chamado NFeAPK. Dessa forma, o conjunto de filmes NTC/(A)AP é constituído de 9 amostras: três diferentes HCM, cada um sintetizado com um dos três diferentes eletrólitos de suporte. Os compósitos do tipo NTC/TiO₂/(A)AP foram preparados apenas com filmes NFe/TiO₂ e utilizando KCl como eletrólitos de suporte, gerando os compósitos denominados NFe/TiO₂/AP e NFe/TiO₂/PR.

3.6. ESTUDO CINÉTICO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE AZUL DA PRÚSSIA SOBRE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO

A eletrodeposição do AP sobre filmes NFe para os estudos cinéticos foi realizada nas condições padrão descritas na TABELA 1. Entretanto, a concentração de K₃[Fe(CN)₆] em solução foi variada, com concentrações de 1,00, 0,75, 0,50, 0,25 e 0,10 mmol L⁻¹, e KCl 0,1 mol L⁻¹ como eletrólitos de suporte. Um máximo de 200 ciclos foi aplicado em cada concentração.

Para avaliar o crescimento do AP sobre os filmes, foram realizadas medidas de espectroeletroquímica UV-Vis utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 acoplado a um potenciostato PalmSens³ (Emstat). Uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 10 mm foi utilizada como cela eletroquímica com a mesma configuração de 3 eletrodos. Durante as medidas de espectroeletroquímica UV-Vis, o filme NFe foi posicionado normal à luz incidente. O crescimento do AP foi acompanhado por duas metodologias, No método 1, a transmitância em 680 nm foi medida ao longo do tempo, enquanto o AP é eletrodepositado por VC. No método 2, espectros completos de 200 a 900 nm foram coletados entre cada ciclo, nas 20 primeiras VCs e então a cada 5 ciclos. Nesse caso a VC teve seu potencial final em 0,5 V de modo a deixar o material formado no estado do AP, e não nas suas formas reduzida ou oxidada que apresentam diferentes absorções.^[168] Todos os experimentos foram feitos a 23°C. As constantes de primeira ordem (k_{obs}) foram calculadas para as curvas de absorbância vs. tempo obtidas para os dois métodos. Constantes cinéticas também foram calculadas para os dados eletroquímicos, através de curvas de carga do processo redox vs. tempo. O tempo de duração de um ciclo (68 s) foi calculado a partir da janela de potencial e velocidade de varredura empregadas para converter os dados em função do tempo, incluindo k_{obs} . As curvas foram corrigidas antes dos ajustes devido a desvios de linha base causados por alterações no sistema, como consumo do eletrólito, saída das espécies de ferro dos NTCs, mudança na espessura e índice de refração do filme devido à deposição do AP, entre outros. No método 1, a variação da transmitância da espécie BP (T_{BP}) em relação ao ciclo 1 foi calculada e subtraída das curvas $T_{680\text{ nm}}$ vs. tempo. No método 2, a variação de absorbância do ponto isosbético foi subtraída da $A_{680\text{ nm}}$. O ajuste das curvas foi feito utilizando um programa iterativo pelo método de mínimos quadrados. Para o estudo cinético através de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV), amostras distintas foram preparadas com diferentes tempos de síntese (i.e. número de ciclos voltamétricos).

3.7. ELETRODEPOSIÇÃO DE AZUL DA PRÚSSIA EM INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO

Um sistema de 4 eletrodos foi empregado utilizando-se uma cela eletroquímica caseira de três braços com capilares de Luggin em dois deles para conectar a solução aos eletrodos de referência (FIGURA 10). O volume total da cela é de aproximadamente 4 mL. Eletrodos de referência Ag/AgCl foram preparados no laboratório e malhas de Pt foram utilizadas como CE em ambas as fases orgânica e aquosa. A composição padrão da cela está apresentada na FIGURA 10. Uma solução 10 mmol L⁻¹ de BTPPATFPB em DCB foi utilizada como fase orgânica. Uma interface de referência foi criada colocando-se uma solução de 1 mmol L⁻¹ BTPPACl e 10 mmol L⁻¹ LiCl sobre a fase orgânica contida no braço

do capilar de Luggin. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ LiCl foi usado como o eletrólito suporte padrão da fase aquosa, onde o meio foi variado de acordo com o estudo. O pH foi ajustado utilizando-se $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1). Para a deposição do AP, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ou $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foram adicionados à fase aquosa. As fases foram inseridas de modo que a interface L/L ficasse posicionada entre os capilares de Luggin. Para as medidas com NTC, o filme previamente preparado (vide seção 3.3) foi depositado na interface L/L com uma pipeta.

Para os estudos de otimização da eletrodeposição do AP na interface L/L, foi utilizado um potenciostato Autolab PGSTAT 100 (Metrohm) enquanto que os estudos de espectroeletroquímica Raman *in situ* foram realizados com um potenciostato EmStat3 (PalmSens).

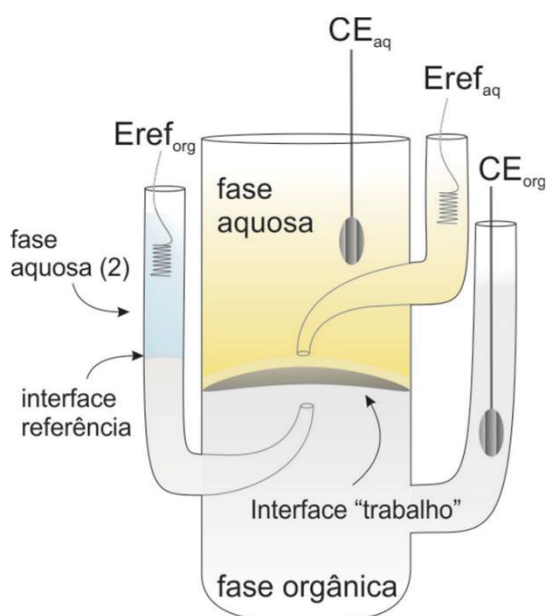


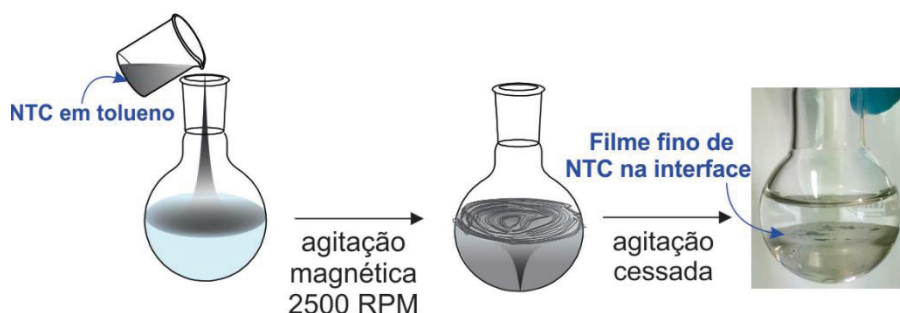
FIGURA 10 – Esquema da configuração de uma cela de 4 eletrodos para medidas eletroquímicas na interface L/L

3.8. SÍNTESE QUÍMICA DE AZUL DA PRÚSSIA SOBRE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO EM INTERFACES LÍQUIDO/LÍQUIDO

Para a formação de compósitos NTC/AP em interfaces L/L via síntese química do AP, o sistema interfacial foi primeiramente utilizado para o preparo de filmes de NTC conforme seção 3.3 e posteriormente para a síntese química do AP *via* decomposição ácida

do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ favorecida pelo 1,1-dimetilferroceno (DMFc) conforme apresentado na FIGURA 11. A condição padrão de preparo dos filmes de NFe (etapa 1) foi mantida. As condições de síntese do AP foram variadas, como pH, tempo e agitação, descritas na TABELA 2. Em todas as sínteses, a fase aquosa utilizada foi uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1,0 mmol L^{-1} e KCl 0,1 mol L^{-1} . As condições foram variadas a partir da síntese de referência descrita na FIGURA 11 e destacada na TABELA 2, empregando-se um filme NFe, fase aquosa pH 3,0, fase orgânica de DMFc 1,0 mmol L^{-1} em tolueno, agitação de 2500 RPM e 4h de reação, com uma razão 1:1 entre os volumes de cada fase (20 mL de cada). A nomenclatura adotada refere-se ao tempo de reação e o pH utilizado, nesse caso 4hpH3. As variações com relação à essa síntese estão destacadas em negrito na TABELA 2, sendo adicionado um “-x” na nomenclatura quando na ausência de algum dos parâmetros. Para verificar o efeito dos NTC, também foram realizadas sínteses com o dobro de NTCs (4hpH3+). CUIDADO: GERAÇÃO DE HCN COMO SUBPRODUTO!

1. Preparo do filme de NTC



2. Síntese do composto

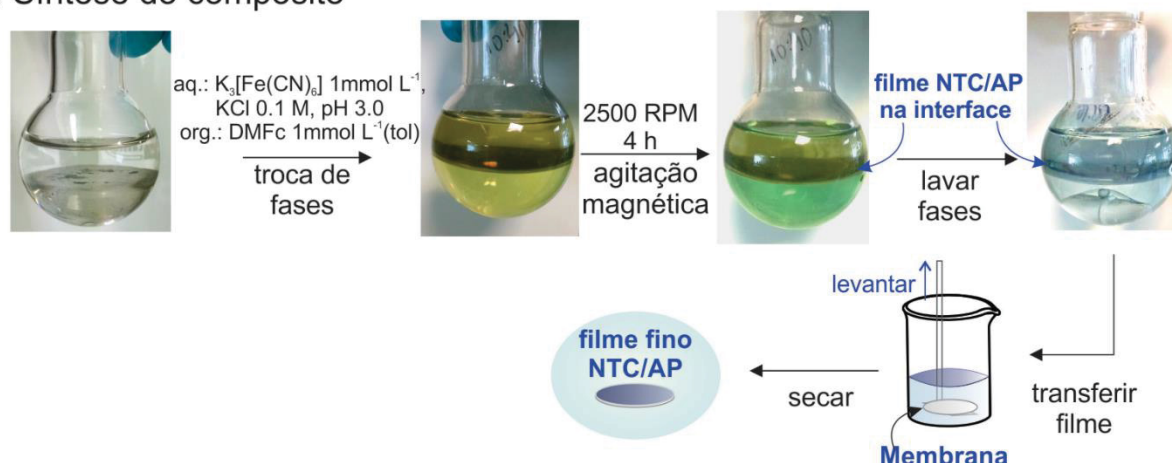


FIGURA 11 – Esquema do processo de síntese química dos compósitos NTC/AP na interface L/L.

Após o tempo de reação, as fases foram sucessivamente lavadas, trocando-as por água ultrapura e tolueno, visando remover as espécies em solução e AP disperso na fase

aquosa, não aderido ao filme de NTC. O filme presente na interface L/L foi transferido com uma pipeta para um béquer contendo os substratos de interesse presos a uma haste e imersos em água ultrapura. Uma vez imobilizado na interface água/ar, o filme foi depositado sobre os substratos levantando-se a haste. Após a deposição, os filmes foram secos em mufla a 100°C por 1h.

TABELA 2 – Condições reacionais de síntese química de filmes NTC/AP em interface L/L.

	Nome	[NTC] / mg L ⁻¹	Tempo / h	pH	Fase orgânica	Agitação
1	4hpH3	15	4	3.0	DMFc 1mmol L ⁻¹ em tolueno	S
2	4hpH7	15	4	7.0	DMFc 1mmol L ⁻¹ em tolueno	S
3	4hpH3-agit	15	4	3.0	DMFc 1mmol L ⁻¹ em tolueno	N
4	4hpH3-DMFc	15	4	3.0	Tolueno	S
5	4hpH3-NTC	0	4	3.0	DMFc 1mmol L ⁻¹ em tolueno	S
6	4hpH3-film*	15	4	3.0	NTC 15 mg L⁻¹ + DMFc 1mmol L⁻¹ em tolueno	S
7	24hpH3	15	24	3.0	DMFc 1mmol L ⁻¹ em tolueno	S
8	4hpH3+	30	4	3.0	DMFc 1mmol L ⁻¹ em tolueno	S

*Sem etapa 1, NTCs adicionados com o DMFc

Para todas as amostras: fase aquosa 0,1 mol L⁻¹ KCl e 1,0 mmol L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆].

Volume da fase aquosa: 20 mL, volume da fase orgânica: 20 mL

3.9. PREPARO DE FILMES DE CARBONO PARA ÂNODOS DE BATERIA

Amostras de nanopartículas de carbono/Co₃O₄, formadas como subproduto da síntese de NTC-Co (depositadas em regiões diferentes do forno onde não são formados NTC-Co) foram empregados como materiais para ânodos de bateria. Quatro amostras foram avaliadas referentes a cada uma das regiões do tubo de síntese, conforme trabalho anterior,^[169] sendo as amostras denominadas F1, F2-2, F2-3 e EX. As amostras foram processadas na forma de filmes finos pelo método interfacial. As condições foram otimizadas e os parâmetros utilizados foram os seguintes: 1,5 mg de material foi disperso em 20 mL de tolueno, (amostras F1, F2-2 e F2-3) ou clorofórmio (amostra EX) em ultrassom de ponta por 10 minutos, 40 % de amplitude e pulsos 50/10 (ligado/desligado). A dispersão foi adicionada a um balão de 50 mL contando 20 mL de água ultrapura sob agitação de 2500 RPM. A mistura foi agitada por no mínimo 6 h. Os filmes foram depositados pelo mesmo

procedimento da FIGURA 8, onde para o filme EX, o clorofórmio foi primeiramente substituído por tolueno. Os filmes foram secos em mufla por 2h a 200° C antes do uso.

3.10. PREPARAÇÃO DE ELETRODOS DE CARBONO ATIVADO

Os eletrodos de carbono ativado (CA) foram preparados por filtração. Uma massa de 0,30 mg de CA foi dispersa em 20 mL de isopropanol em ultrassom de ponta, por 10 minutos a 40 % de amplitude e pulsos 50/10s, em banho de gelo. A dispersão foi inserida em uma seringa contendo um filtro de seringa com uma membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF) de 13 mm de diâmetro e 0,1 μm de poro (VVLPO1300 – MilliPore®). A seringa foi afixada em uma bomba de infusão e a filtração realizada a uma taxa de 10 mL h^{-1} (FIGURA 12). A membrana contendo o CA foi removida do filtro e seca em estufa a 70 °C por 1h. Esse eletrodo foi utilizado para a construção das baterias do tipo *coin cell*, apresentando uma massa total de CA de aproximadamente 0,30 mg.

Para empregar o eletrodo de CA em uma cela convencional de três eletrodos, foi feito um contato com um fio de Pt, fixando-o com esmalte o qual também isola eletroquimicamente o fio de Pt em contato com a solução (FIGURA 12b). O diâmetro da área ativa contendo o CA é de 1 cm, conforme mostrado na fotografia.

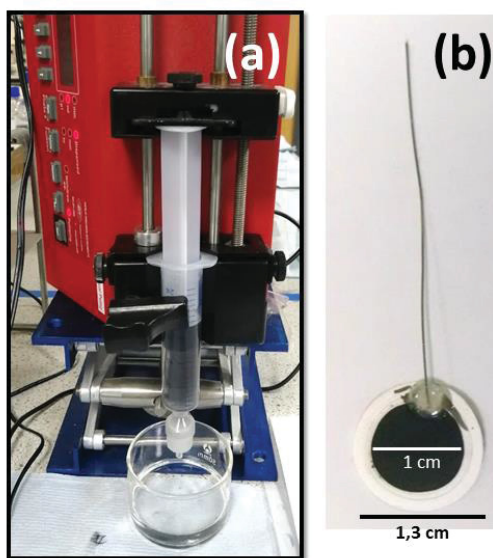


FIGURA 12 – Fotografias (a) do sistema de filtração para preparo dos eletrodos de CA e (b) da membrana modificada com CA e o contato elétrico com o fio de Pt.

3.11. AVALIAÇÃO DOS FILMES COMO ELETRODOS DE BATERIAS

Os filmes compósitos do tipo NTC/(A)AP foram avaliados quanto às suas propriedades como eletrodos para baterias, na presença de diferentes cátions, utilizando

como eletrólitos soluções aquosas de KCl, NaCl ou LiCl, a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os potenciais de corte foram avaliados com base nos perfis voltamétricos e das curvas de carga e descarga (CD). Diferentes correntes foram aplicadas e posteriormente convertidas em densidade pela massa dos filmes. A estabilidade dos filmes foi verificada por 2 mil ciclos de carga-descarga em condições otimizadas para cada compósito.

Para o cálculo da capacidade específica dos compósitos, foram determinadas as massas dos filmes. Em um substrato previamente pesado, o filme foi depositado e seco em estufa a vácuo, para se evitar qualquer resíduo de água ou solvente proveniente do preparo do filme. O substrato+filme foi então pesado e essas etapas de deposição, secagem e pesagem realizadas diversas vezes. Pela diferença da massa total e a massa do substrato, a massa do filme foi determinada em função da área. Esse processo foi feito para os filmes NFe, NCo, 4hpH3, 4hpH3+, F1, F2-2 e F2-3. Nos filmes da rota química interfacial em que houve pouca ou nenhuma formação de AP, foi utilizada a massa do filme NFe, enquanto que para as amostras 24hpH3 e 4hpH3-film foi utilizada a massa do filme 4hpH3. Nos filmes NTC/(A)AP modificados por eletrodeposição foram utilizadas as massas dos filmes NFe e NCo. As massas calculadas para os filmes NFe, NCo, 4hpH3 e 4hpH3+, F1, F2-2 e F2-3 foram, respectivamente, 14,0, 5,0, 19,2 e 34,6, 4,7, 23,2 e 24,5 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Esse valor também foi utilizado para definir as densidades de corrente aplicadas nas curvas CD, visto que, assim como a capacidade, a corrente deve ser normalizada pela massa para poder ser comparada

3.12. CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Para os compósitos do tipo NTC/AP obtidos na interface L/L, um sistema comercial de baterias tipo *coin cell* modelo LIR2032 foi empregado. Os eletrodos foram depositados em membranas de PVDV (VVLP01300 – MilliPore®) que atuaram como separador sólido do dispositivo. Entre o filme compósito e a base (polo positivo) foram adicionados dois espaçadores/coletores de corrente e entre o filme de CA e a capa (polo negativo) foi adicionado um espaçador. Durante a montagem, o eletrólito KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi pingado excessivamente sobre as membranas para garantir o preenchimento total da célula. Após a selagem, as baterias foram deixadas em repouso por 12h antes de serem testadas.

Para os compósitos NCoHCFé, dispositivos caseiros foram construídos. Um substrato de ITO de $2,5 \times 1 \text{ cm}$ foi utilizado para o preparo dos filmes NCoHCFéK (cátodo) e F1 (ânodo). Um separador de polidimetilsiloxano (PDMS) de aproximadamente 2 mm de espessura com uma janela de $0,5 \times 1,0 \text{ cm}$ para inserção do eletrólito NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada entre os eletrodos. O separador foi colado com PDMS recém preparado no primeiro eletrodo, seco em estufa a 100° C por 1h. Após a secagem o eletrólito foi pingado e o

segundo eletrodo colado com PDMS recém preparado com um deslocamento de aproximadamente 1 cm para permitir contato elétrico.

3.13. MEDIDAS FOTOELETROQUÍMICAS

Medidas de geração de fotocorrente foram realizadas primeiramente em meio aquoso, com diferentes eletrólitos, a fim de se avaliar o desempenho dos diferentes materiais antes da construção de um dispositivo. Um sistema convencional de três eletrodos foi montado no interior de uma cubeta de quartzo, com fio de Pt como CE, Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) como ERef o filmes do tipo NTC/TiO₂/(A)AP como ET. Uma solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ KCl, 10,0 mmol L⁻¹ KI e 1,0 mmol L⁻¹ I₂ foi empregada como eletrólito, preparada imediatamente antes do uso. Para simulação da irradiação solar, utilizou-se uma lâmpada de xenônio Oriel 6902 com um filtro 1.5 AM e uma irradiação total calibrada em 100 W/m². O sistema foi posicionado em frente à lâmpada de modo que o ET ficasse perpendicular e ao centro da irradiação. As medidas eletroquímicas foram controladas por um potenciostato portátil PalmSense controlado pelo software PSTrace 4.6. As correntes foram medidas enquanto que, por cronoamperometria, potenciais fixos eram aplicados durante ciclos de claro (modo ligado) e escuro (modo desligado) (FIGURA 13).

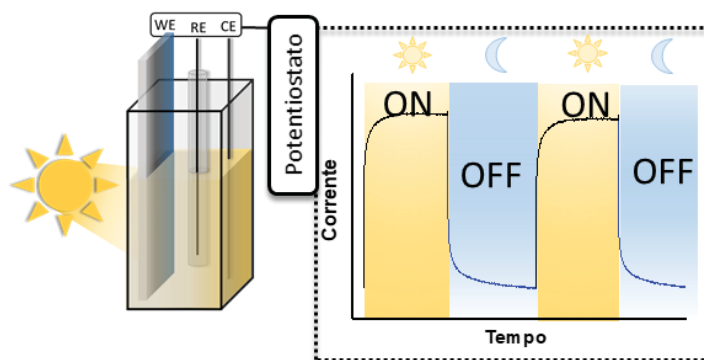


FIGURA 13 – Esquema do sistema utilizado nas medidas de fotocorrente dos filmes NTC/TiO₂/HCM.

3.14. CARACTERIZAÇÕES

Os materiais obtidos em todas as etapas descritas previamente foram caracterizados por diferentes técnicas.

Difratometria de raios X (DRX) em um equipamento Shimadzu (modelo XRD – 6000) operando com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) em modo normal para pós e no modo baixo ângulo para filmes finos, com ângulo de incidência de $\Theta = 0,1$.

Espectroscopia Raman em um aparelho Renishaw (System 3000), acoplado a um microscópio ótico de resolução espacial de 1 μm com tempo de acumulação de 10 s e um mínimo de 20 acumulações por espectro. As medidas foram efetuadas com laser de Ar^+ ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$, 2,41 eV) e He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$, 1,96 eV) com 20% da potência nominal total. Vários espectros foram obtidos em pontos diferentes das amostras e os dados apresentados aqui são representativos desses espectros. Para processamento dos dados e deconvolução das bandas, a linha base foi subtraída dos espectros e as bandas ajustadas com a função lorentziana com um máximo de 200 interações. Para o estudo da eletrodeposição do AP na interface L/L foi empregado um espectrômetro Renishaw inVia (RE04) com um porta amostras móvel de resolução espacial de 1 μm , acoplado a um laser com excitação em 633 nm (1,96 eV) de 32 mW de potência. Um adaptador em L foi acoplado a objetiva de 20 \times de modo que o laser incidisse paralelamente à interface L/L.

Microscopia eletrônica de varredura utilizando um MEV-FEG TESCAN com aceleração de 10 kV e Quanta 650 FEG (ThermoFisher Scientific) com aceleração de 15 kV. Para medidas de tamanho de partícula foi empregado o software Mira da Tescan. Para análise elementar com espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS), o detector EDS (Oxford Instruments) acoplado ao MEV-FEG da Tescan e operado pelo software AZtec.

Espectroscopia UV-Vis, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450.

Medidas eletroquímicas foram realizadas em diferentes configurações e equipamentos e estão descritas com detalhe em cada uma das seções experimentais. Para caracterizações eletroquímicas padrão, foi empregado um potenciostato Autolab tipo III (Methrom) operado pelo software GPS, em um sistema de 3 eletrodos com Pt como CE e Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$) como ERef.

As medidas de resistência de folha foram realizadas em um 4 pontas Jandel Universal Probe com espaçamento entre pontas de 1 mm, pressão de 10g/ponta e correntes de 10 nA a 10 μA . As correntes foram aplicadas nos dois sentidos para validação do valor de resistência de folha e as medidas feitas em pelo menos 10 pontos da amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A FIGURA 14 apresenta um organograma do trabalho desenvolvido nesta tese. Ele consiste no desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais para duas áreas distintas: baterias e fotovoltaicos. A seção de baterias subdivide-se em cátodos e ânodos, sendo o primeiro formado pelos compósitos do tipo NTC/(A)AP e o segundo por espécies de carbono. Os compósitos foram sintetizados e processados por três diferentes metodologias. O efeito do cátion durante e após a síntese dos materiais foi avaliado nos compósitos obtidos *via* eletrodeposição sobre filmes de NTC depositados em ITO. Especificamente para o compósito NFeAP formado por essa rota, foram realizados estudos cinéticos a respeito do crescimento do AP. Dois tipos diferentes de baterias foram construídos com os sistemas otimizados. Cada parte do trabalho foi sombreada com uma coloração diferente correspondendo as divisões dos capítulos desta tese.

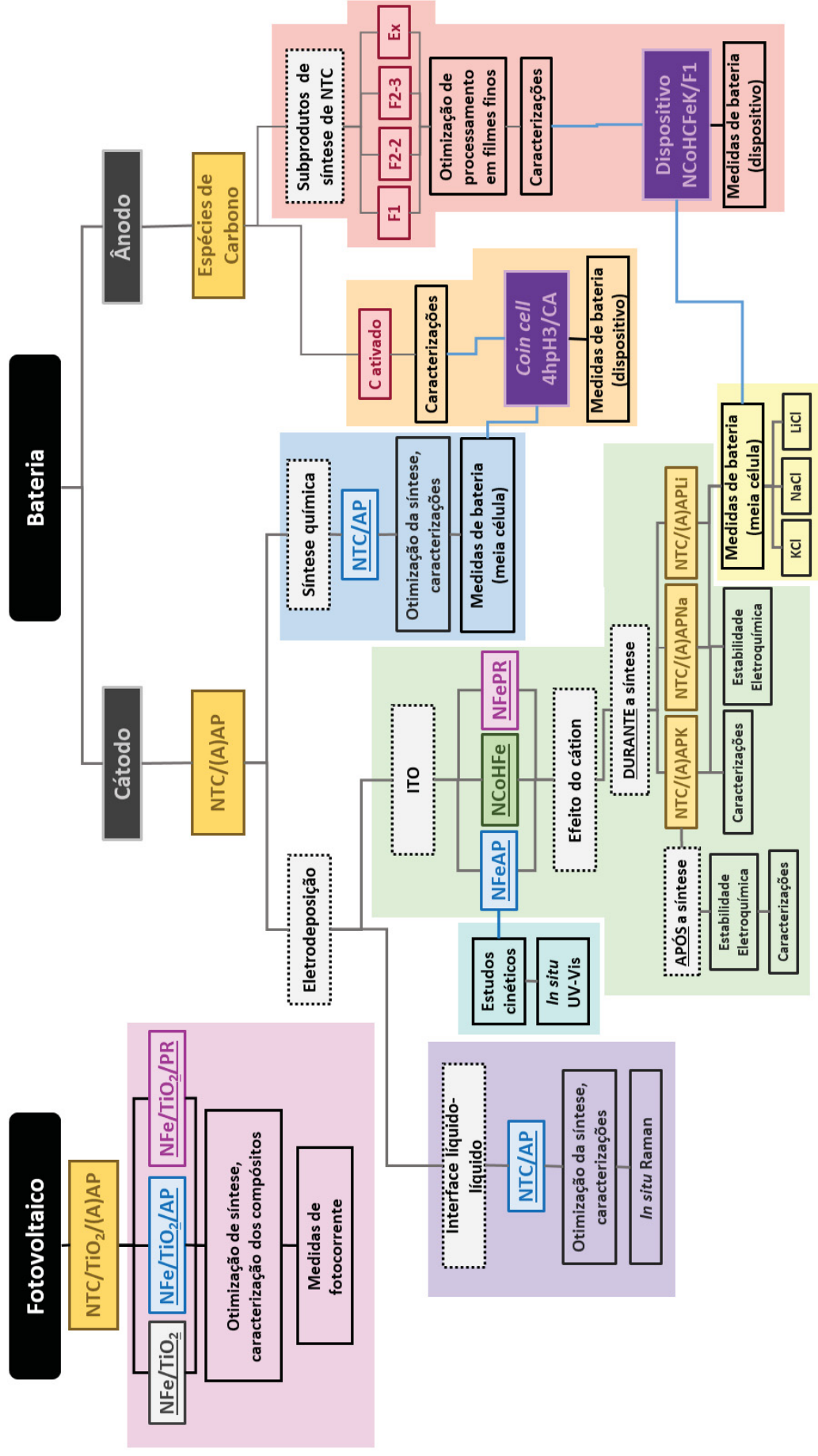


FIGURA 14 – Organograma do trabalho desenvolvido. As partes sombreadas referem-se ao trabalho de cada capítulo.

4.1. ELETRODEPOSIÇÃO DE AZUL DA PRÚSSIA SOBRE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO EM INTERFACES LÍQUIDO/LÍQUIDO

A rota de formação de compósitos do tipo NTC/(A)AP desenvolvida no GQM emprega uma reação heterogênea entre as espécies metálicas presente no interior das cavidades dos NTCs e espécies $[M'(CN)_6]^{3-}$ em solução, através de voltametria cíclica, utilizando um filme de NTC preenchido com espécies metálicas (NTC-Fe ou NTC-Co) como eletrodo de trabalho. Propôs-se então verificar a possibilidade de se utilizar essa mesma rota diretamente na interface L/L, através da polarização da interface, em um sistema de 4 eletrodos. Dessa maneira, os NTC-Fe não estariam depositados sobre um substrato sólido, mas auto organizados como um filme diretamente na interface L/L .

Em qualquer metodologia empregada, a formação do AP está condicionada a reação de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ e íons férricos ou ferrosos. A síntese empregando um único precursor, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, exige a sua decomposição a fim de formar as espécies de Fe^{3+} necessárias. Na rota desenvolvida no GQM, também é utilizada uma única solução de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ porém em condições mais brandas, onde não há a decomposição do mesmo, e as espécies de ferro necessárias para a reação são fornecidas pelos NTCs, onde estão encapsuladas em suas cavidades. Desse modo, a síntese do AP está condicionada à saída das espécies de ferro do interior dos NTCs e posterior reação com os sais em solução. A combinação de potencial eletroquímico e pH adequados promovem esse processo de eletrodissolução. Na rota desenvolvida, os filmes de NTCs são submetidos a VC de -0,3 a 1,4 V, em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ em pH 7.^[130] Em valores de pH mais baixos, janelas de potencial menores podem ser empregadas, porém a taxa, a qualidade estrutural e a quantidade de material formado serão diferentes. Esse comportamento é exemplificado pela FIGURA 15 onde filmes de NFe foram submetidos a VCs em diferentes condições em soluções de $K_3[Fe(CN)_6]$.

A formação do AP nesse caso é caracterizada pelo aparecimento e crescimento de um segundo processo redox com $E_{1/2} \approx 0,74$ V, referente à transição entre AP e verde de Berlin (VB) ($KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \rightarrow Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$). Em um determinado pH, se não for empregado um potencial suficientemente oxidante, as espécies de ferro não são extraídas dos NTCs e consequentemente o AP não é formado, observado pelas curvas preta e vermelha. Da mesma maneira, em uma mesma janela de potencial, utilizar pHs menores aumenta a quantidade de AP eletrodepositado (curvas vermelha e azul). É importante notar também que apesar das espécies de ferro saírem das cavidades *via* oxidação, fazendo os limites anódicos terem grande efeito sobre a síntese, os potenciais catódicos também influenciam a formação do AP, como observado pelas diferenças entre a curva azul e rosa,

ou pelo sinal pouco evidente da transição AP-VB na curva verde, significativamente aumentado quando a janela é deslocada para o sentido catódico.

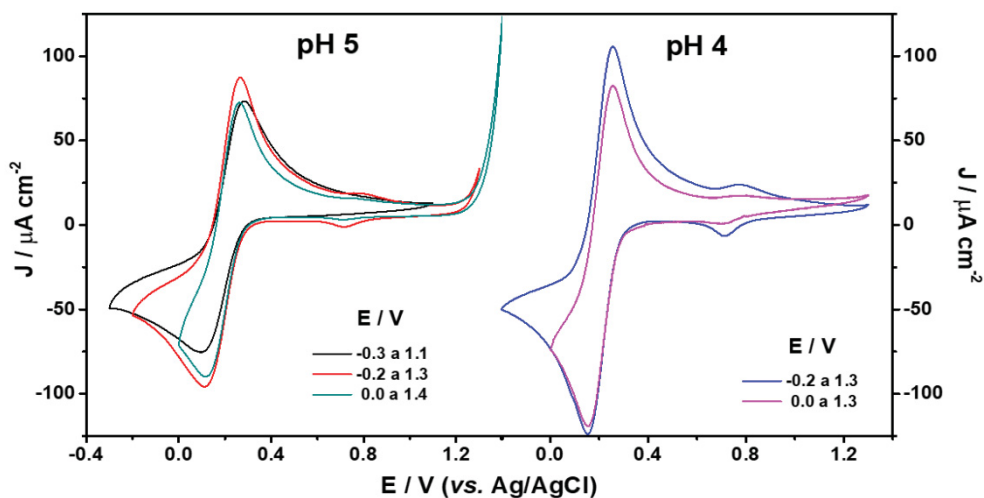


FIGURA 15 – 50° ciclo voltamétrico de filmes NFe em eletrólito 0,1 mol L⁻¹ KCl e 1 mmol L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆], em pH 5 (vermelho, preto e verde) e pH 4 (azul e rosa) em diferentes janelas de potencial. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹

No sistema de 4 eletrodos, a janela de potencial é limitada pela transferência dos íons do eletrólito suporte pela interface. Maiores janelas podem ser alcançadas utilizando-se sais altamente hidrofóbicos e hidrofílicos nas fases orgânica e aquosa, respectivamente.^[170] Nesse sentido, o uso de BTPPATFPB e LiCl nessas fases permitem janelas bastante largas.^[143, 153] O solvente escolhido como fase orgânica também determina a janela útil uma vez que afeta a afinidade dos eletrólitos em ambas as fases.^[171, 172] O DCB é um dos solventes largamente utilizados em estudos de transferência de elétrons entre fases líquidas imiscíveis, podendo apresentar janelas de até 1,1 V e dessa maneira foi escolhido como a fase orgânica nesta parte do trabalho.^[173]

Uma vez que o DCB polimeriza até mesmo em condições brandas de sonicação,^[174] os NTCs não puderam ser dispersos e processados em filmes tanto pelo método interfacial do GQM quanto pela adsorção induzida utilizada no MERG.^[175, 176] Dessa forma, os filmes de NTC-Fe foram formados na interface L/L pelo método padrão utilizando tolueno como meio orgânico (seção 3.3). Após o preparo do filme, o tolueno foi removido e substituído por DCB, para que então fosse transferido para a cela de 4 eletrodos (FIGURA 8).

Antes dos estudos de eletrodeposição, a faixa de potencial útil do sistema bifásico água|DCB (aq|o) foi verificada. Como convenção, a polarização da interface é definida com relação à fase aquosa. Isso significa que uma polarização positiva indica que a fase aquosa está mais positiva que a fase orgânica, ocorrendo o inverso na polarização negativa. Se os potenciais forem suficientemente estendidos nos sentidos catódico e anódico, ocorre a

transferência dos íons dos eletrólitos pela interface, como observado na FIGURA 16a pelo incremento brusco de corrente nos potenciais de corte. Em polarizações positivas, esse processo refere-se à transferência de íons Li^+ da fase aquosa ou TFPB^- da fase orgânica para as respectivas fases opostas. Em polarizações negativas a transferência ocorre com os íons Cl^- e BTPPA^+ das fases aquosa e orgânica, respectivamente^[142, 144, 177]

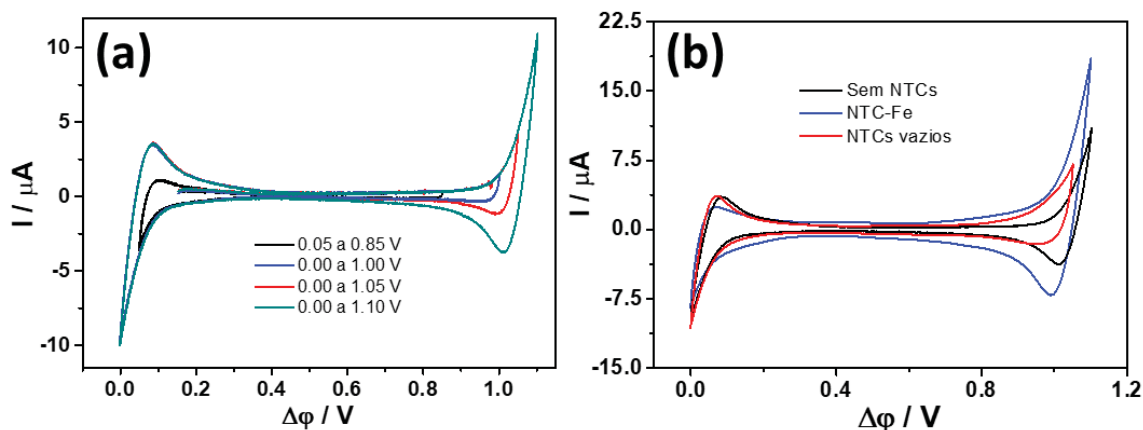


FIGURA 16 – (a) Voltametrias cíclicas da interface aq/o em diferentes janelas de potencial. (b) Voltametrias cíclicas da interface aq/o na ausência (preto) e na presença de NTC-Fe (azul) e NTCs comerciais vazios (vermelho) imobilizados na interface polarizada de 0.0 a 1.1 V. Fase aquosa: 0,1 mol L^{-1} LiCl. Vel. Varredura: 15 mV s^{-1} .

A presença dos NTCs na interface aumenta a corrente capacitiva na voltametria, como observado na FIGURA 16b. Esse incremento é atribuído às espécies de ferro provenientes dos NTCs. Sabe-se que o confinamento de partículas no interior dos NTCs pode resultar em atividades catalíticas e aumento do comportamento capacitivo.^[178, 179] Além disso, esse comportamento não é observado com outros tipos de NTCs livres de partículas metálicas imobilizados na interface L/L.^[180] Ocorre também um alargamento dos processos de transferência dos eletrólitos, indicando a inibição desses processos pela presença dos NTCs.^[181]

Para o estudo da deposição do AP na interface L/L, 1,0 mmol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foi adicionado à fase aquosa. Como discutido, a formação do AP está condicionada à saída das espécies metálicas dos NTCs que por sua vez dependem do potencial e valores de pH utilizados. Como no sistema L/L a janela está limitada a 1,1 V, diferentes pHs foram avaliados para a deposição. A FIGURA 17 apresenta os voltamogramas obtidos em pH 4. Observam-se diferentes processos redox de intensidade crescente ao longo dos ciclos do sistema contendo NTCs na interface e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ na fase aquosa (FIGURA 17a). Um processo reversível ocorre em torno de $E_{1/2}$ ca 0,65 V, e em 0,93 V e 0,15 V, dois sinais aparecem em polarizações positiva e negativa, respectivamente (assinalados como I, II e III). Esses sinais poderiam estar relacionados a processos de transferência eletrônica para a formação do AP na interface L/L. Entretanto, quando o mesmo procedimento é realizado na

ausência de $K_3[Fe(CN)_6]$ em solução, o mesmo perfil voltamétrico é observado (FIGURA 17b). Na ausência dos NTCs na interface, o perfil voltamétrico permanece o mesmo ao longo dos ciclos, mostrando que esses processos surgem devido aos NTCs (FIGURA 17c,d) e poderiam ser atribuídos às espécies de ferro presentes em suas cavidades.

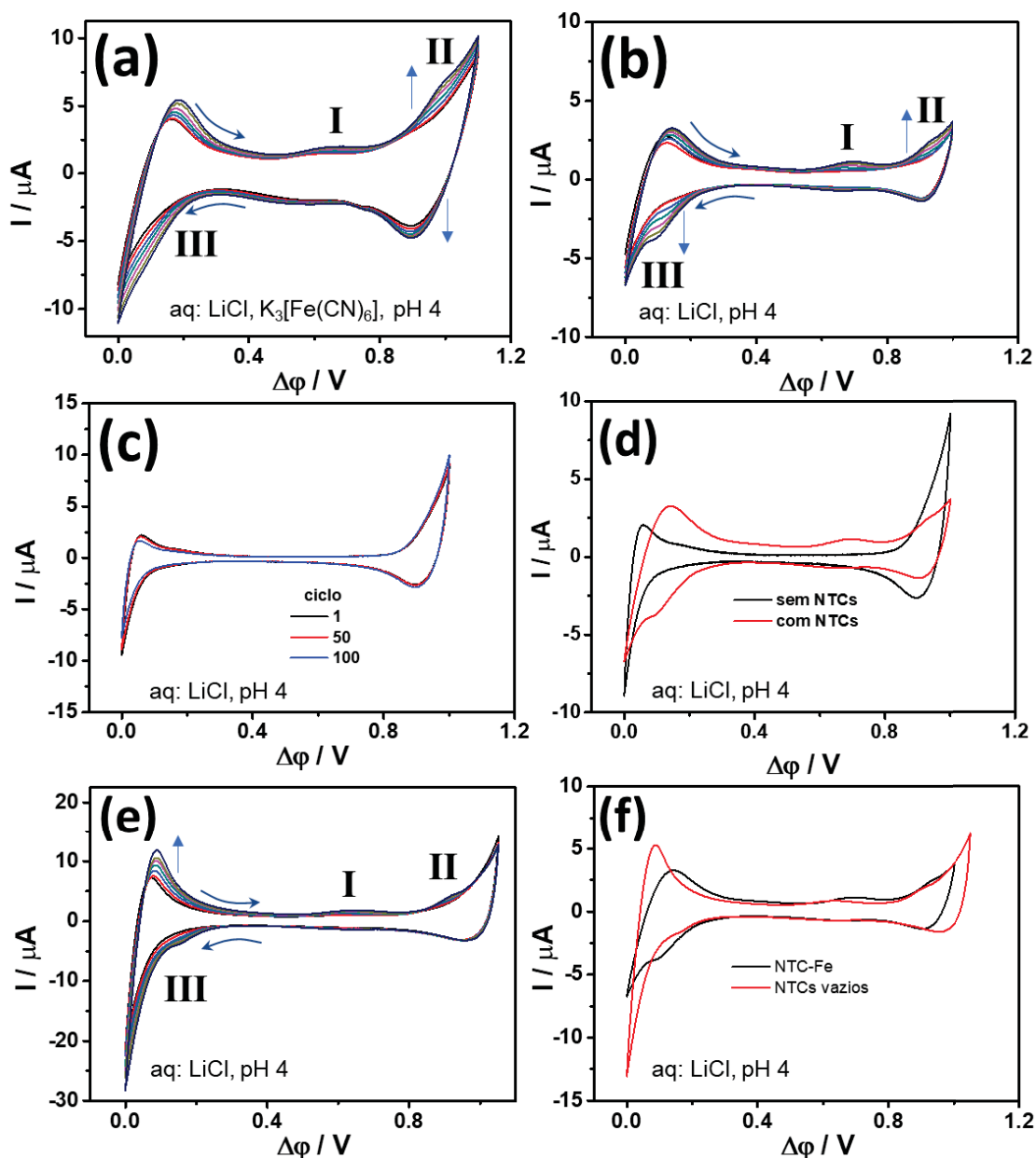


FIGURA 17 – Voltamogramas cíclicos da interface aq|o na presença de NTCs na interface com fase aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ LiCl pH 4 na presença (a) e na ausência (b) de 1 mmol L^{-1} $K_3[Fe(CN)_6]$, vel. varredura 50 mV s^{-1} . (c) Voltamogramas cíclicos da interface aq|o na ausência de NTCs. (d) comparação do 50º ciclo dos voltamogramas em (b) e (c). (e) Voltamogramas cíclicos da interface aq|o na presença de NTCs comerciais vazios na interface. (f) comparação do 50º voltamograma em (b) e (e). (b-f) fase aquosa LiCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH4, vel. varredura 15 mV s^{-1} .

Para verificar essa atribuição, foram utilizados NTCs vazios, obtidos pelo método de arco elétrico, os quais apresentaram o mesmo perfil voltamétrico dos NTC-Fe, apesar de

menores correntes (FIGURA 17e,f). Dessa maneira, a resposta eletroquímica observada se deve à presença dos NTCs na interface L/L. O emprego de sobrepotencial somado a pHs baixos poderia oxidar as paredes dos NTCs, contudo, como será discutido posteriormente, não são observadas alterações espectrais nas bandas dos NTCs quando ciclados nas condições em questão. Consequentemente, se o perfil redox demonstrado aqui refere-se à oxidação ou a qualquer grau de funcionalização dos NTCs, isso deve ocorrer de forma bastante sutil. O processo observado em polarizações negativas poderia também estar relacionado com a desagregação dos NTCs, aumentando a área interfacial, o que levaria a um aumento na corrente de processos de transferência de íons como NO_3^- (do HNO_3) da fase aquosa para a orgânica. Isso, porém não explicaria os outros sinais. Processos semelhantes aos picos II e III são descritos para a intercalação de lítio nos NTCs, o que poderia ocorrer devido à transferência de Li^+ pela interface durante as polarizações, entretanto pelos experimentos realizados não é possível confirmar esse efeito.^[182] Mais estudos ainda são necessários para realizar uma atribuição do comportamento eletroquímico observado.

A faixa de potencial útil para a interface água/DCB não permitiu a eletrodeposição do AP sobre o filme de NTC. Em pHs menores (2 e 3), o AP é formado mesmo na ausência de NTCs, devido à decomposição ácida do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, que será discutida posteriormente no próximo método de preparo do AP.^[183, 184] Além disso, a polarização da interface promove a transferência de prótons da fase aquosa para a fase orgânica, acelerando o processo de decomposição.^[183, 184] Por trabalhos anteriores, já se sabe que o compósito formado a partir das espécies das cavidades dos NTCs tem maior estabilidade eletroquímica e melhor desempenho nas aplicações avaliadas.^[128, 130, 132, 185, 186] Isso ocorre justamente pelo fato de um dos reagentes ser fornecido pelos NTCs, induzindo a formação dos HCMs sobre as paredes dos mesmos resultando numa elevada interação entre os componentes. Assim sendo, é preferível que a reação ocorra por esse mecanismo. De fato, a coloração observada nos experimentos realizados em meios fortemente ácidos desaparece quando a fase aquosa é lavada e substituída por LiCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, mostrando que não há adesão do AP sobre os NTCs.

Diferentemente do $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, o $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ é mais estável em meio ácido, devido a maior estabilização de sua esfera de hidratação, especialmente na presença de outros eletrólitos de suporte.^[187, 188] Apesar de poder decompor sob exposição à radiação UV quando em altas concentrações, o tempo de decomposição é muito superior à da escala do processo de eletrodeposição do AP, especialmente em concentrações na ordem de mmol L^{-1} .^[189] Dessa forma, experimentos similares foram conduzidos substituindo-se a fase aquosa por 1 mmol L^{-1} $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ LiCl (FIGURA 18). Um perfil voltamétrico similar é observado e esperado, uma vez os processos originam-se da presença dos NTCs na

interface. Apesar de não ocorrerem alterações significativas no sinal eletroquímico, uma coloração azul é observada na interface entre os líquidos, indicando a formação do AP (FIGURA 18b). O mesmo resultado não ocorre na ausência dos NTCs nesse meio, tampouco com nanotubos vazios (sem Fe encapsulado), de onde se pode concluir que nestas condições o AP formado é fruto apenas da reação das espécies de ferro dos NTCs com $K_4[Fe(CN)_6]$, sendo a condição ideal para a formação do compósito.

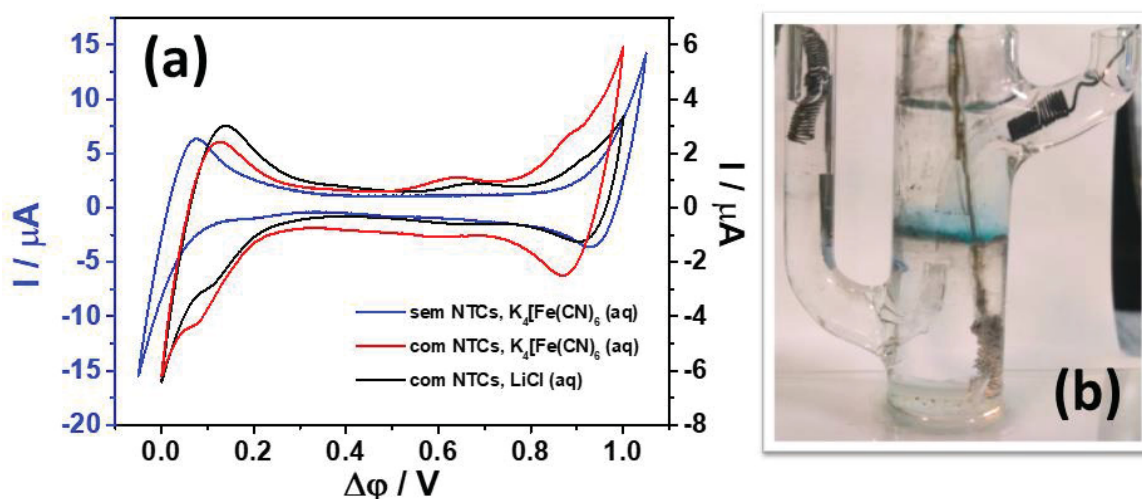


FIGURA 18 – (a) 50° voltamogramas cíclicos da interface aq|o na ausência (azul) e na presença (vermelho, preto) de NTCs na interface, com diferentes fases aquosas. (b) Fotografia da cela de 4 eletrodos após a eletrodeposição do AP sobre filmes de NTC em fase aquosa contendo $K_4[Fe(CN)_6]$ 1 mmol L^{-1} , pH4.

Medidas de espectroeletroquímica Raman foram realizadas *in situ*, a fim de se acompanhar e melhor caracterizar o processo de deposição do AP na interface L/L. O AP tem uma larga faixa de absorção com um máximo em aproximadamente 680 nm, apresentando o efeito de Raman ressonante quando irradiado em 632,8 nm.^[190, 191] Dessa forma, a fim de facilitar a observação das bandas do material, esse comprimento de onda foi escolhido para todos os experimentos. O mesmo aparato eletroquímico foi utilizado, sendo a cela posicionada em um porta-amostras com controle espacial xyz com resolução de 1 μm . A lente do microscópio acoplado ao espectrômetro foi usada em conjunto com um adaptador em L para que o feixe do laser ficasse paralelo à interface. Antes de realizar a modificação com o AP, as bandas do sistema foram estudadas em diferentes posições do eixo z (altura), movendo a cela para cima ou para baixo com relação ao laser incidido (FIGURA 19).

Na ausência dos NTCs, o perfil apresenta bandas referentes ao DCB em 1275, 1379, 1457 e 1573 cm^{-1} quando na fase orgânica. A medida que a posição do laser sobe em direção à interface, a intensidade dessas bandas diminui até desaparecerem ao atingir a fase aquosa. Na presença de $K_4[Fe(CN)_6]$ na fase aquosa, um pequeno sinal em 2132 cm^{-1} é observado exatamente na interface L/L. Entretanto, quando o filme de NTCs está presente

no sistema, o perfil muda significativamente. Na faixa estudada, três bandas características dos NTCs são observadas: bandas D (ca. 1334 cm^{-1}), G (ca. 1584 cm^{-1}) e D' (ca. 1620 cm^{-1}). A banda G refere-se ao estiramento C=C da rede hexagonal formada pelos carbonos sp^2 , típico de estruturas gráficas. A perda de simetria nessa rede devido a ligações incompletas e presença de carbonos sp^3 torna a banda D ativa, enquanto que a banda D' refere-se a defeitos de borda onde nos NTCs multiparedes estão associados à parede mais externa.^[192-194]

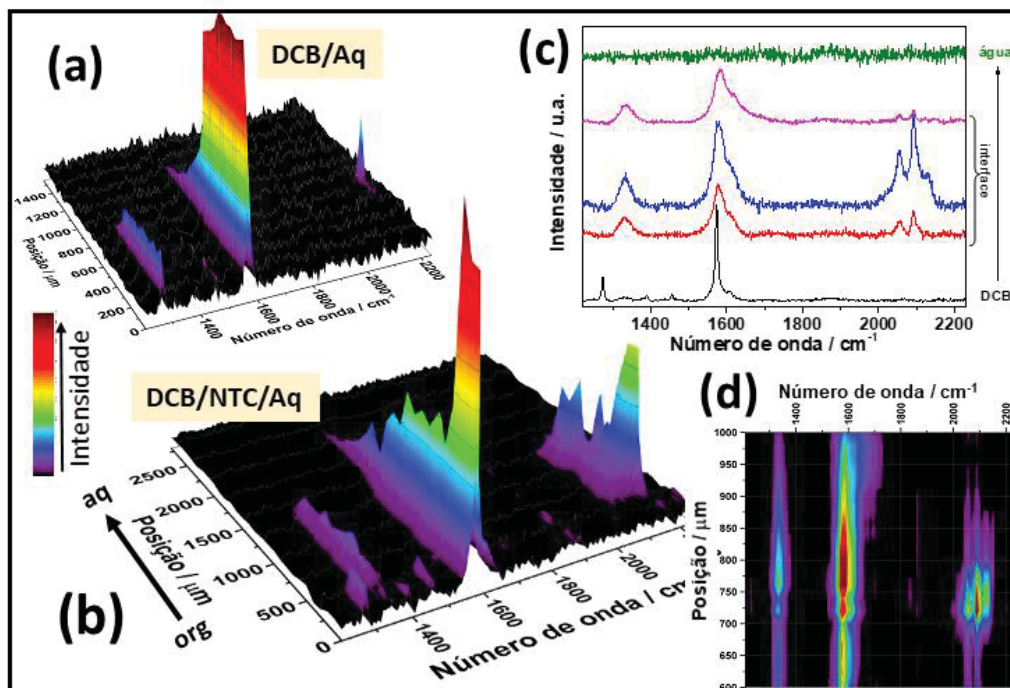


FIGURA 19 – Perfil de profundidade dos espectros Raman obtidos em diferentes posições da cela na (a) ausência e (b) na presença de NTCs na interface L/L. (c) espectros representativos e (d) projeção das diferentes posições de (b). Fase aquosa: LiCl 0,1 mol L^{-1} e $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 mmol L^{-1} , pH4.

Além delas, outro conjunto de bandas é observado entre 2000 e 2200 cm^{-1} , correspondentes aos estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ do $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em solução, atribuídas aos modos A_{1g} (2098 cm^{-1}) e E_g (2062 cm^{-1}) do sistema de simetria O_h .^[195, 196] Além disso, um sinal menos intenso em aproximadamente 2130 cm^{-1} ocorre em uma pequena faixa da interface, assim como observado para o sistema na ausência de NTCs. Esse número de onda corresponde ao modo E_g do $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, indicando que o ferrocianeto possa estar parcialmente oxidado. Apesar do sal estar presente em toda a fase aquosa, seus sinais são observados apenas na interface L/L, concomitante à presença dos NTCs. Quando os sinais dos NTCs desaparecem, o mesmo acontece para o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Isso indica que os NTCs intensificam os modos CN (efeito SERS) que normalmente só são observados em soluções concentradas, enquanto que no sistema empregado encontra-se na faixa de mmol L^{-1} . A intensificação pode ser causada pela adsorção de íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ na superfície dos NTCs na interface L/L, o que leva também à diminuição da esfera de hidratação do complexo.^{[197,}

^{198]} Esse efeito relaciona-se com o alargamento do modo E_g do sal anidro, comparado ao complexo hidratado, que é observado nos espectros da FIGURA 19. ^[184, 195]

Para avaliar a formação do AP sobre o filme de NTCs, o laser foi posicionado diretamente sobre a interface L/L, onde os sinais discutidos aparecem. A posição da interface pode mudar durante a polarização, uma vez que ela altera a curvatura da mesma. Desse modo, não é viável monitorar a deposição do AP por voltametria cíclica, visto que a variação do potencial é acompanhada de uma constante mudança na posição da interface e consequente perda do sinal Raman. Assim sendo, para as medidas de espectroeletrólise Raman, foram realizadas cronoamperometrias com potencial fixo em 1,1 V. A FIGURA 20a mostra os espectros Raman adquiridos durante a cronoamperometria.

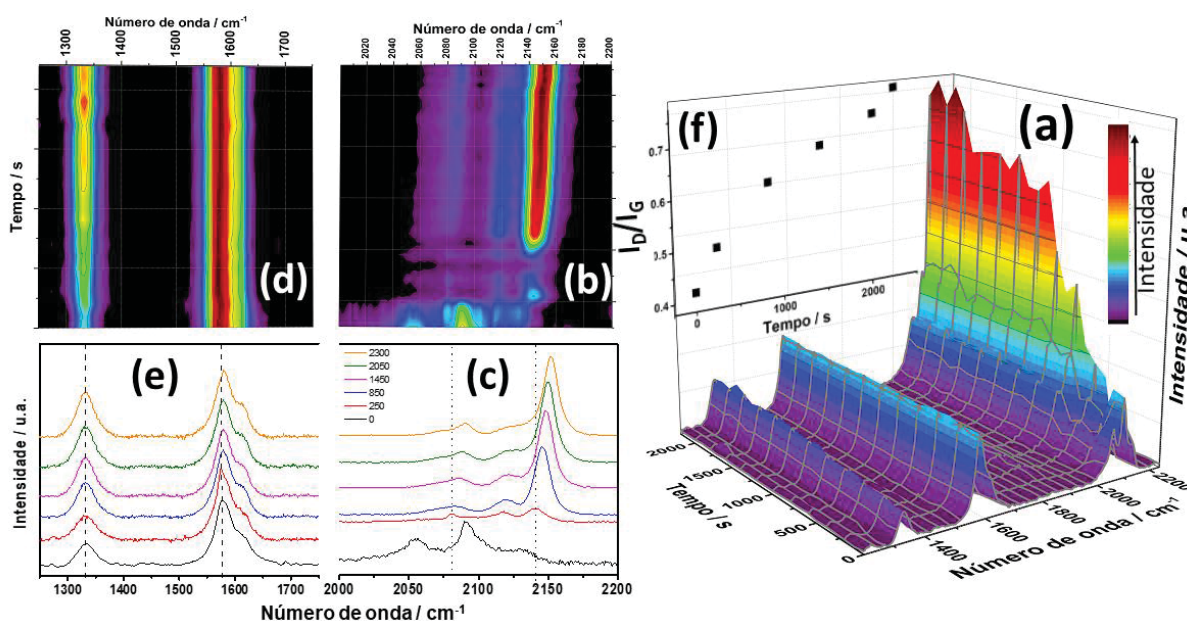


FIGURA 20 – (a) Gráfico 3D dos espectros Raman adquiridos na interface aq|o contendo NTCs durante cronoamperometria a 1,1V. Fase aquosa LiCl 0,1 mol L⁻¹ e K₄[Fe(CN)₆] 1,0 mmol L⁻¹, pH 4. Projeção e espectros selecionados dos modos CN (b,c) e NTCs (d,e). (f) Razão I_D/I_G ao longo do tempo.

Pode-se observar que ao longo do tempo há um aumento significativo dos modos de vibração $C\equiv N$ assim como da banda D. O detalhe da projeção 3D também mostra um deslocamento significativo dos modos $C\equiv N$ da ordem de 60 cm⁻¹, com sinais em ca. 2091, 2121 e 2152 cm⁻¹ (FIGURA 20b,c). Isso ocorre porque na espécie $[Fe(CN)_6]^{4-}$, são observados os modos de baixa frequência das espécies CN⁻. Quando o segundo centro metálico é coordenado pelo nitrogênio para formar o AP, uma estrutura rígida é formada, bem como uma redistribuição da densidade eletrônica entre os átomos, deslocando os modos para maiores frequências. ^[184, 196] Outros fatores como a presença de defeitos, e a dopagem por parte dos NTCs também contribui para a posição das bandas. ^[83, 125, 190, 191, 199-202] A formação do AP também é confirmada pelas mudanças nas bandas dos NTCs. A

banda D é caracterizada pela presença de defeitos, sendo a relação I_D/I_G um indicador da extensão desses defeitos. Durante a eletrodeposição, observa-se um aumento dessa banda, indicado pelo aumento de intensidade no detalhe da projeção, a razão I_D/I_G passa de 0.40 em $t = 0,0$ s para 0,75 após 2100 s aplicando-se 1,1 V (FIGURA 20f). O aumento significativo da banda D claramente indica que as paredes dos NTCs estão sendo modificadas, nesse caso pela deposição do AP. Da mesma maneira, a formação do AP e a interação π com os NTCs leva a um aumento nos “buracos” dos NTCs devido ao efeito de dopagem tipo-p, fazendo com que a banda G desloque para maiores frequências, sendo de fato observado um deslocamento de 4 cm^{-1} durante o deposição. Quando o experimento é realizado na ausência de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ na fase aquosa, nenhuma alteração espectroscópica significativa é observada, confirmando que os dados discutidos comprovam da eletrodeposição do AP (FIGURA 21c).

Após a deposição, a fase aquosa foi lavada e trocada por uma solução de LiCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$. Espectros Raman foram adquiridos novamente ao longo da altura da cela (eixo z) contendo o filme modificado na interface. Na FIGURA 21a e b aparecem as bandas relacionadas aos grupamentos CN do AP na mesma posição em que são observadas as bandas dos NTCs, confirmando tanto a modificação do filme quanto a aderência do material sobre as paredes dos NTCs, uma vez que o material não foi removido durante o processo de lavagem da fase aquosa.

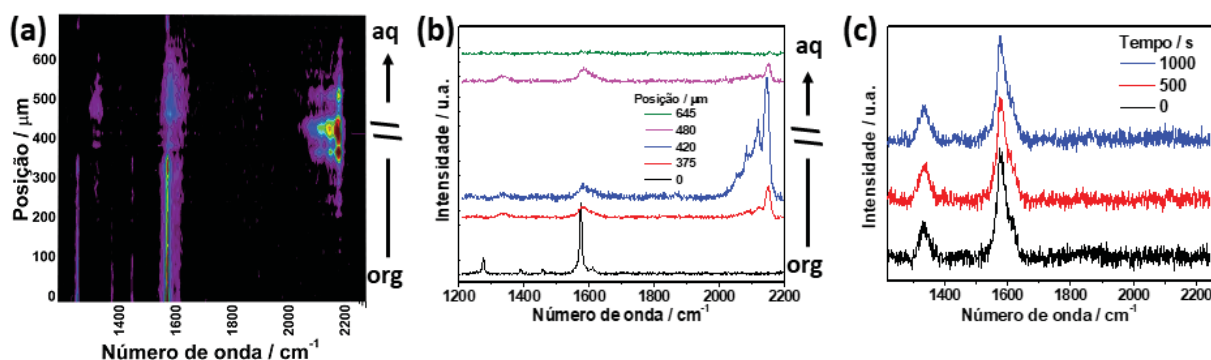


FIGURA 21 – Perfil de profundidade (a) e espectros selecionados (b) do sistema aq|o após a formação do composto NTC/AP na interface. Fase aquosa LiCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ pH 7. (c) Espectros Raman adquiridos na interface aq|o contendo NTCs durante cronoamperometria a 1,1V. Fase aquosa LiCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ pH 4.

Ainda para confirmar que o AP depositado nas condições descritas é formado pela reação entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e as espécies metálicas encapsuladas nos NTC-Fe, os mesmos experimentos foram realizados com nanotubos comerciais vazios. De forma similar aos NTC-Fe, os NTCs comerciais também intensificam as bandas do ligante ciano do sal em solução (FIGURA 22). Entretanto, quando a cronoamperometria em 1,1 V é realizada, não são observadas as alterações espectrais ao longo do tempo esperadas para a formação do

AP, onde os espectros antes e depois da polarização permanecem os mesmos. Desse modo, nas condições empregadas as espécies de ferro dos NTCs são essenciais para a formação do composto.

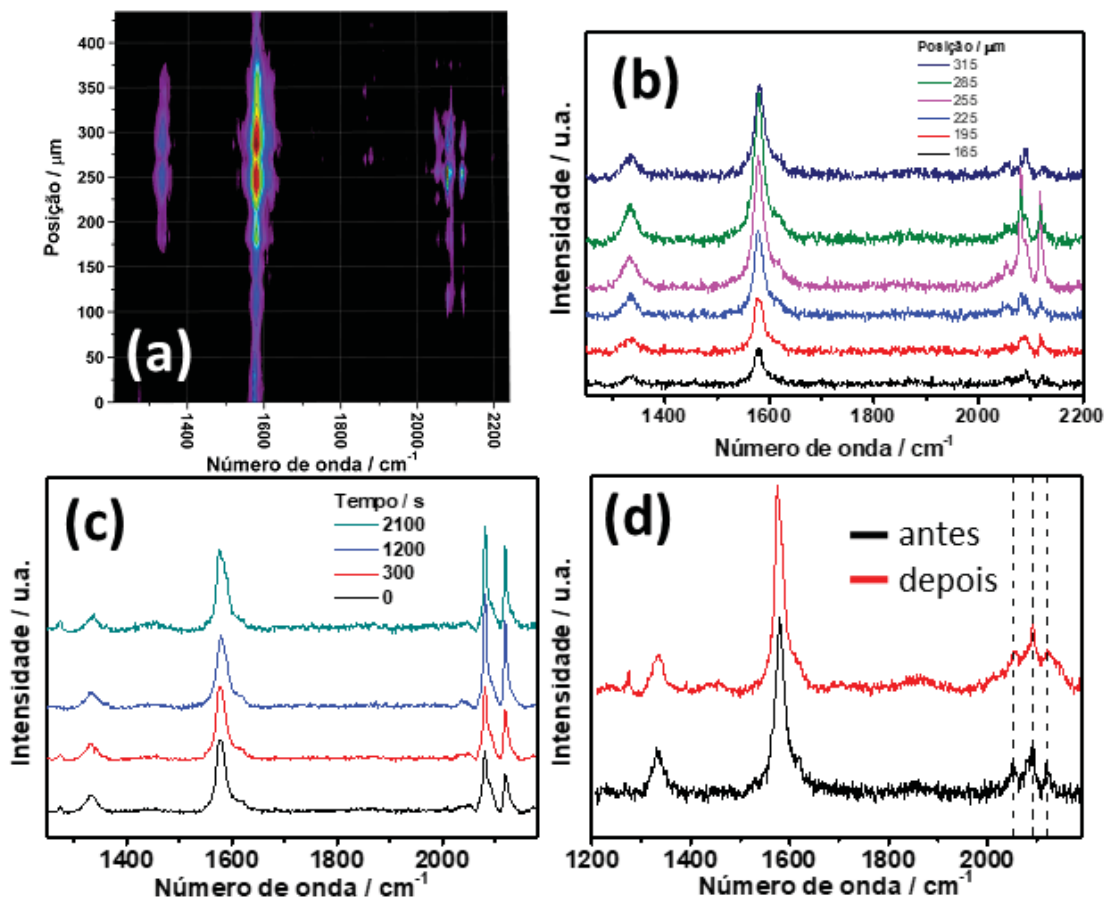


FIGURA 22 – Espectros Raman do Sistema água|DCB com NTCs vazios na interface. Fase aquosa: LiCl 0,1 mol L⁻¹ e K₄Fe(CN)₆ 1,0 mmol L⁻¹, pH 4. Projeção (a) e espectros (b) do perfil de altura obtido em diferentes posições da cela. (c) Espectros obtidos em diferentes tempos durante cronoamperometria a 1,1 V. (d) Espectro da interface antes e depois de aplicar 1,1 V por 2100 s.

Para avaliar a estabilidade e resposta eletroquímica do composto, foram realizadas medidas de espectroeletróquímica Raman na interface L/L contendo o filme modificado e usando como fase aquosa a solução de LiCl 0,1 mol L⁻¹ (FIGURA 23). Espectros Raman foram adquiridos na interface não polarizada onde aparecem sinais de ambos NTCs e AP. Quando a interface é polarizada em 0,0 V, ocorre uma diminuição nas bandas do AP. Isso ocorre principalmente devido à perda do efeito de Raman ressonante observado para o AP, visto que a sua forma reduzida (branco da Prússia), é incolor e não apresenta absorção próximo ao comprimento de onda do laser. [70, 130] Quando a interface é então novamente polarizada em 1,0 V, as bandas dos modos Fe^{III}-CN e Fe^{II}-CN são intensificadas. Esse efeito na redução e oxidação das espécies é reversível e estável, mostrando que o composto como um todo é estável e eletroquimicamente ativo na interface L/L.

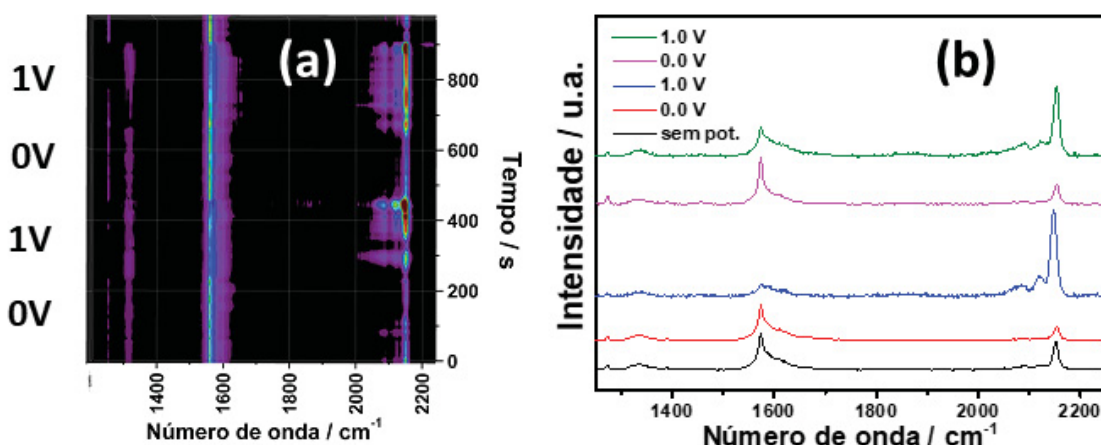


FIGURA 23 – (a) Projeção e (b) espectros selecionados da espectroeletróquímica Raman feita na interface L/L contendo NTC modificado com AP polarizada em 0,0 e 1,0 V. Fase aquosa: LiCl 0,1 mol L⁻¹ pH 7.

Como forma de caracterização, imagens de MEV foram obtidas transferindo-se o material formado na interface para um substrato de ITO (FIGURA 24). Diversos cubos característicos do AP podem ser observados decorando as paredes dos tubos, confirmando mais uma vez a modificação. Entretanto, a quantidade e tamanho das partículas são bastante inferiores ao observado para a rota de eletrodeposição sobre filmes depositados em ITO, que serão discutidos a posteriori.

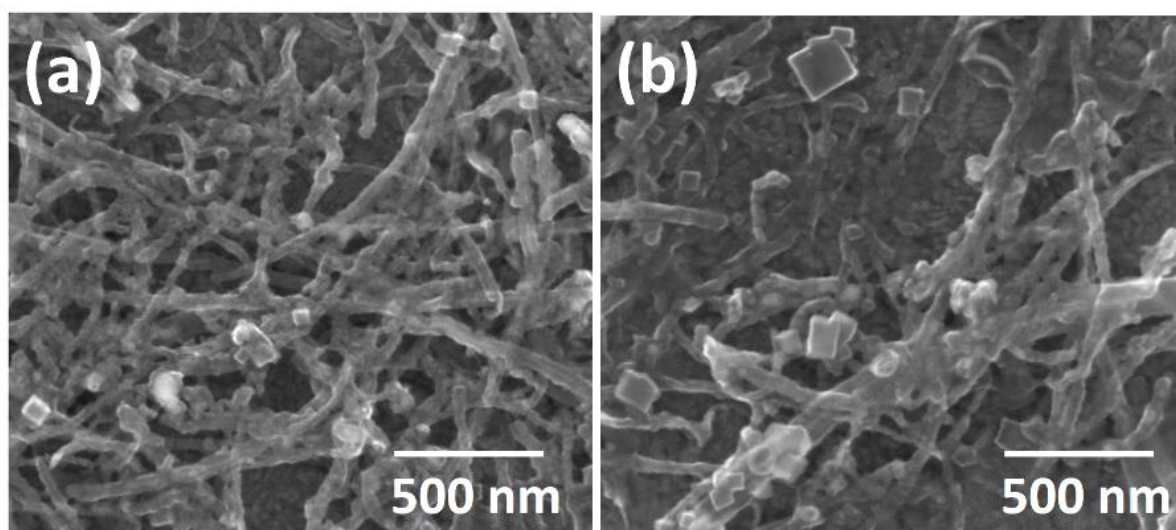


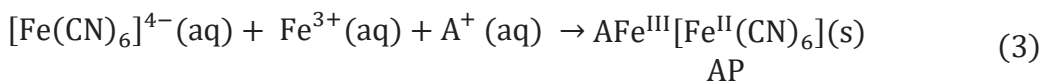
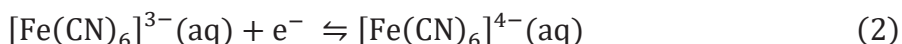
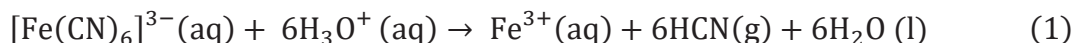
FIGURA 24 – Imagens de MEV do filme NTC/AP obtido pela polarização da interface L/L.

Após otimização do sistema, a polarização da interface L/L mostrou-se como uma rota viável na preparação de compósitos NTC/AP a partir das espécies de ferro encapsuladas nos NTCs. Uma vez formado na interface L/L, o compósito pode ser depositado no substrato de interesse, dependendo da aplicação desejada. Entretanto,

devido à quantidade reduzida de material que é possível formar por essa rota (limitada pelo tamanho da cela), os compósitos sintetizados não foram aplicados nesse trabalho. Considerando que o material é eletroquimicamente ativo na própria interface, ele pode ser empregado em novos estudos e aplicações como mediador de processos redox, membranas seletivas ou catálise heterogênea em sistema bifásicos, por exemplo.

4.2. AZUL DA PRÚSSIA SINTETIZADO QUIMICAMENTE EM INTERFACE LÍQUIDO-LÍQUIDO

Como observado anteriormente, em condições ácidas (pH <4), o ferricianeto se decompõe gerando íons ferro, sendo possível sintetizar o AP partindo-se de uma simples solução de ferricianeto, conforme as equações (1-3):^[183]



Yang e colaboradores foram os primeiros a utilizar a decomposição do ferricianeto para modificar um eletrodo com AP, através de voltametria cíclica de -0.2 a 0.6 V (vs. Ag/AgCl) em um substrato de ouro, em pH 3,5.^[203] Posteriormente, foi verificado que o ouro apresenta um efeito catalítico na formação do AP por essa rota, e que a deposição com outros eletrodos é limitada pela cinética da reação.^[204, 205] A reação espontânea da decomposição ácida do ferricianeto ocorre de forma lenta, onde o AP é observado somente após 48 h.^[204] O mecanismo de decomposição e subsequente formação do AP não é bem estabelecido. Considera-se que uma das forças motrizes para a decomposição é a liberação do gás HCN. Entretanto é constatado que não há a formação da forma oxidada (verde de Berlin) e que a redução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ou Fe^{3+} é necessária para a precipitação do AP, sendo a etapa limitante da reação, uma vez que a redução dessas espécies pela água não é termodinamicamente favorável.^[206, 207]

A síntese a partir de um único precursor permite um bom controle sobre a formação do AP e consequentemente suas características estruturais devido à liberação lenta de íons férricos, assim como observado na rota de eletrodeposição pelas espécies de preenchimento dos NTCs. A catálise pode permitir a formação do AP (*via* decomposição) de forma controlada, porém em menores intervalos de tempo, viabilizando o uso dessa reação.

De fato, trabalhos que descrevem a formação de AP a partir de uma única solução de ferricianeto empregam métodos eletroquímicos para acelerar a decomposição^[203-205, 207-210], entretanto essa abordagem está novamente limitada à natureza do substrato e ao uso de substratos condutores. A precipitação química *via* decomposição do ferricianeto é reportada apenas duas vezes na literatura, empregando-se fotocatalise, com iluminação em 365 nm por 7 horas^[206] ou temperatura (40° C) por 10 h, sob agitação.^[211] Além disso, a formação de nanocompósitos com AP obtido por esse método é descrito apenas na combinação com nanopartículas de ouro, dado o efeito catalítico dessa espécie sobre a reação em questão.^[205, 210] Dessa forma, o desenvolvimento de rotas químicas controladas é importante para ampliar ainda mais o leque de opções de aplicação desses materiais.

Visando obter filmes de NTCs/AP que pudessem ser empregados em substratos não condutores, o método interfacial foi utilizado na síntese química do azul da Prússia a partir de um único precursor, pela decomposição ácida do ferricianeto. No GQM, o sistema interfacial é empregado para processamento e síntese de materiais na forma de filmes finos autossustentados. Entretanto, a interface liquido-liquido há muito vem sendo utilizada como meio reacional, na produção de coloides e micelas, estudos eletroquímicos de transferência eletrônica, entre outros.^[142, 143, 212] Em estudos de transferência eletrônica e iônica em interfaces L/L, sondas redox são utilizadas em cada uma das fases. Dois pares comumente utilizados são o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ na fase aquosa, e o $\text{DMFc}^+ / \text{DMFc}$ na fase orgânica (DMFc = dimetilferroceno). Devido às diferenças de potencial padrão de redução dessas espécies, o DMFc tende a reduzir o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ na interface L/L, conforme a equação (4)^[213]:



Assim sendo, em um sistema L/L, a presença do DMFc na fase orgânica poderia promover a formação do AP a partir da reação de decomposição do ferricianeto em meio ácido de forma controlada, atuando sobre a equação (2). Visando confirmar esse efeito do DMFc, soluções aquosas de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1,0 mmol L⁻¹ e KCl 0,1 mol L⁻¹ com diferentes pHs foram estudadas ao longo do tempo na presença e na ausência de DMFc. A FIGURA 25 apresenta fotografias de soluções de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em diferentes pHs na presença e na ausência de uma interface com DMFc em tolueno, recém preparadas e após 24 h em contato (sem agitação). É evidente a coloração esverdeada que as fases aquosas de menores pHs adquirem após 24h em contato com DMFc em tolueno, decorrente da formação de AP.

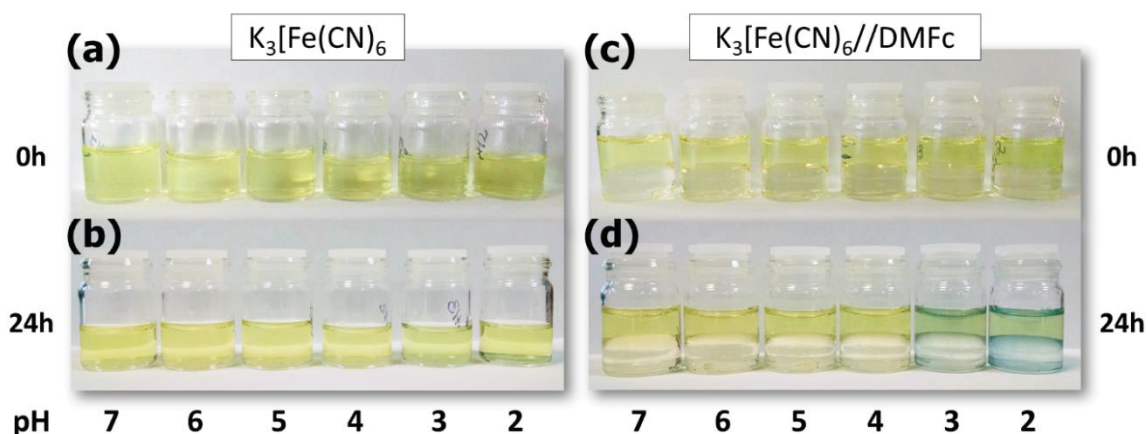


FIGURA 25 – Fotografias de soluções de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol L^{-1} em diferentes pHs na ausência (a,b) e na presença (c,d) de uma solução de DMFc 1 mmol L^{-1} em tolueno recém preparadas (a,c) e após 24 h (b,d).

Para melhor avaliar o efeito do pH e da presença do DMFc na decomposição do ferricianeto e formação do AP, espectros das fases orgânica e aquosa foram obtidos ao longo do tempo (FIGURA 26).

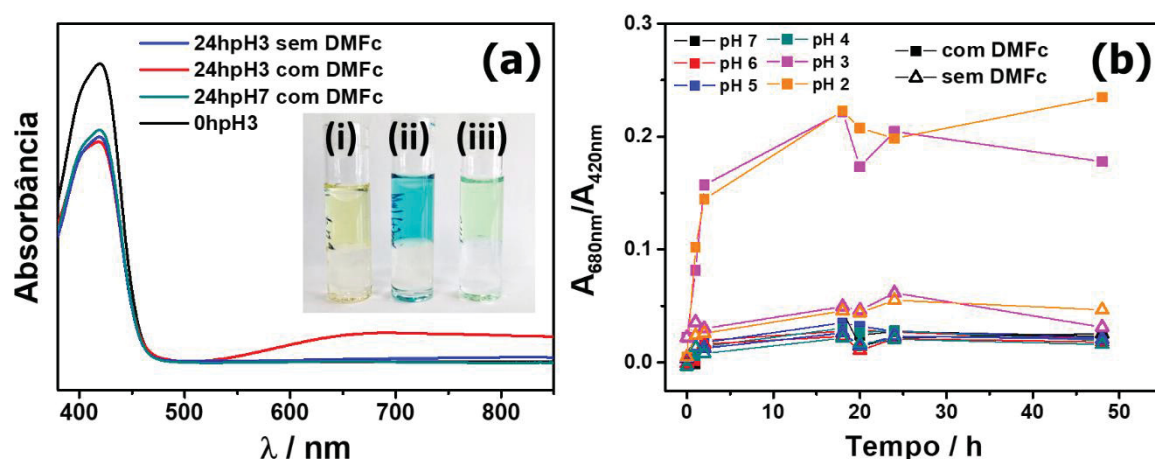


FIGURA 26 – (a) Espectros UV-Vis de soluções de $K_3[Fe(CN)_6]$ em diferentes pHs, na presença e na ausência de uma interface com DMFc em tolueno. Detalhe: solução aquosa de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol L^{-1} (i) pH 7, com DMFc, (ii) pH3, com DMFc e (iii) pH3 sem DMFc, após 100 h. (b) Razões $A_{680 \text{ nm}} / A_{420 \text{ nm}}$ vs. tempo, de soluções aquosas de $K_3[Fe(CN)_6]$ na presença e na ausência de interface com DMFc em tolueno, em diferentes pHs.

A solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ apresenta uma banda característica em 420 nm, referente à transferência de carga do ligante para o metal (TCLM), enquanto que o AP possui uma larga banda de intervalência entre 650 e 720 nm.^[190, 214, 215] Desse modo, a razão entre a absorção do AP e do ferricianeto (A_{680}/A_{420}) foi calculada para as soluções de diferentes pHs na presença e na ausência de DMFc ao longo do tempo. Assim como observado nas fotografias, os espectros apresentados na FIGURA 26a mostram que ambos, o pH baixo e a presença do DMFc favorecem a decomposição do ferricianeto, e consequente formação do AP. As razões indicam que pH acima de 3 não são suficientes para promover tal reação,

seja na presença ou ausência de DMFc. Entretanto, para pH 2 e 3, o efeito da presença do DMFc já pode ser observado na primeira hora de reação, com um incremento de mais de 100 % na banda referente ao AP quando comparado ao sistema na ausência do DMFc. Esse estudo confirma primeiramente o efeito do DMFc na decomposição do ferricianeto, e do pH, uma vez que na ausência de meio suficientemente ácido, a reação não ocorre, mesmo após vários dias (detalhe FIGURA 26).

A título de verificação do mecanismo, um experimento similar foi realizado em pH3, porém com uma solução aquosa equimolar de $K_3[Fe(CN)_6]$ e $K_4[Fe(CN)_6]$ 1 mmol L⁻¹. A presença do ferrocianeto em solução deve deslocar o equilíbrio da reação descrita na equação (4), diminuindo a taxa de formação do AP. Em paralelo, a cinética de formação do AP no sistema padrão de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mmol L⁻¹ (aquoso) e DMFc 1 mmol L⁻¹ (tolueno) foi feita na presença de NTCs, sob agitação. As razões das bandas ao longo do tempo estão apresentadas na FIGURA 27 e comparadas com as curvas apresentadas na FIGURA 26b em pH3.

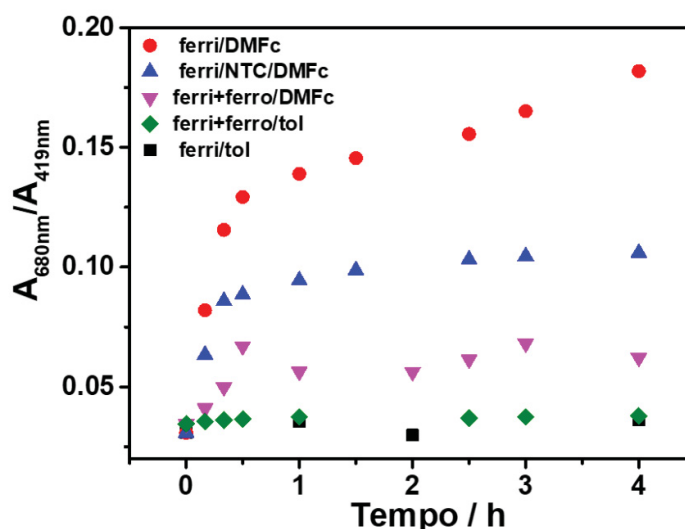


FIGURA 27 – Razões entre a absorvância em 680 nm ($A_{680\text{ nm}}$) e em 420 nm ($A_{420\text{ nm}}$) em função do tempo, da fase aquosa (pH3) de diferentes sistemas interfaseis água/tolueno. Fases aquosas: $K_3[Fe(CN)_6]$ 1mmol L⁻¹ (vermelho, azul e preto), $K_3[Fe(CN)_6]$ e $K_4[Fe(CN)_6]$ 1mmol L⁻¹ (rosa e verde). Fases orgânicas: DMFc 1 mmol L⁻¹ em tolueno (vermelho, azul e rosa), tolueno (verde e preto). A curva azul foi obtida nas mesmas condições da curva vermelha, na presença de NTCs imobilizados na interface L/L, sob agitação.

Há uma diminuição significativa na razão A_{680}/A_{420} quando na presença de $K_4[Fe(CN)_6]$ na fase aquosa, indicando que a síntese do AP é de fato dificultada, corroborando com o mecanismo proposto. O estudo conduzido na presença de NTCs também demonstra uma diminuição da razão avaliada, porém com valores significativamente superior aos sistemas que não favorecem a reação. O incremento da razão ao longo do tempo mostra que o AP está na realidade sendo formado, entretanto dois

fatores podem causar a diminuição da absorbância observada: a presença dos NTCs na interface L/L pode prejudicar o contato entre o DMFc e o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, ou o AP formado é imobilizado nas paredes dos NTCs, diminuindo a quantidade de AP na fase aquosa. Quando a agitação desse sistema é cessada, o filme de NTCs é espontaneamente organizado na interface. Substituindo-se ambas as fases por água e tolueno, nota-se a coloração azulada nessa interface, junto dos NTCs, indicando que a segunda proposta provavelmente está ocorrendo, gerando um filme de NTCs e AP (FIGURA 11). Com base nessas evidências, esse sistema foi adotado como padrão para o estudo da interface L/L e a reação de decomposição do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ no preparo de compósitos NTC/AP.

Visando a obtenção de filmes compósitos NTC/AP na interface L/L, o sistema interfacial foi primeiramente utilizado para o preparo de filmes de NTC e posteriormente para a síntese química do AP via decomposição ácida promovida pelo DMFc, conforme apresentado na FIGURA 11 da seção 3.8. O KCl foi incluído na fase aquosa com o intuito de manter os cátions necessários para a eletroneutralidade da estrutura do AP em excesso.

A síntese padrão foi realizada utilizando o filme de NTC previamente imobilizado na interface, 20 mL de solução aquosa de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 mmol L^{-1} e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH3 e 20 mL de DMFc 1 mmol L^{-1} em tolueno, sob agitação de 2500 RPM por 4 horas. As condições foram variadas a partir dessa síntese, de acordo com a TABELA 2.

As fases aquosa e orgânica de cada uma das sínteses, bem como os filmes, foram caracterizadas por UV-Vis, apresentados na FIGURA 28. A partir das diferenças espectrais é possível aferir alguns efeitos dos parâmetros de síntese. Como mostrado anteriormente, o pH e o DMFc têm significativos efeitos sobre a formação do AP, não sendo observadas as bandas referentes ao AP nem na fase aquosa nem nos filmes das sínteses 4hpH7 e 4hpH3-DMFc. A agitação também se apresenta como uma condição importante na formação do AP e principalmente na sua deposição sobre os NTCs, favorecendo o contato entre as fases. No espectro da fase aquosa da síntese 4hpH3-agit (laranja), ocorre a banda característica do AP acima de 600 nm, entretanto, o filme da mesma síntese praticamente não possui evidências da presença do AP. Dessa maneira, apesar da reação ocorrer na interface L/L, onde se encontra também o filme de NTC, o AP formado deve difundir pela fase aquosa, sendo removido durante o processo de limpeza do filme, assim como verificado na eletrodeposição na interface L/L com $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em meio ácido (seção 4.1).

Na ausência de NTCs, apesar de ocorrer a formação do AP, não é possível formar um filme na interface L/L. Quando a agitação é cessada após o tempo de síntese, observa-se um precipitado azul na interface na forma de um pó. Esse pó foi removido com o auxílio de uma pipeta e pingado sobre um substrato de quartzo, visando caracterizar o material formado. Contudo, a síntese química do AP na ausência dos NTCs não forma filmes interfaciais. Provavelmente na presença dos NTCs, os mesmos atuam como pontos de

nucleação do AP, favorecendo seu crescimento sobre as paredes dos tubos. Como esperado, um maior tempo de síntese (24hpH3), levou a uma maior quantidade de AP sintetizado. Porém, a fase aquosa apresenta uma alta absorção do AP, indicando que apesar de mais material ser formado, ele não é necessariamente imobilizado sobre os NTCs. Foi avaliado também qual o efeito da etapa 1 na formação do AP, ou seja, a formação prévia do filme antes da síntese. Assim sendo, a etapa 1 foi pulada e a fase orgânica da etapa 2 constituída de uma dispersão de NTCs 15 mg L⁻¹ com DMFc 1 mmol L⁻¹. Tanto a fase aquosa quanto o filme apresentaram menor intensidade dos sinais referentes ao AP, indicando que a imobilização prévia dos NTC na interface L/L promove a reação devido ao seu provável efeito de agente nucleante. O efeito da maior quantidade de NTC no filme não pode ser claramente avaliado uma vez que os espectros se apresentaram bastante similares com a síntese padrão.

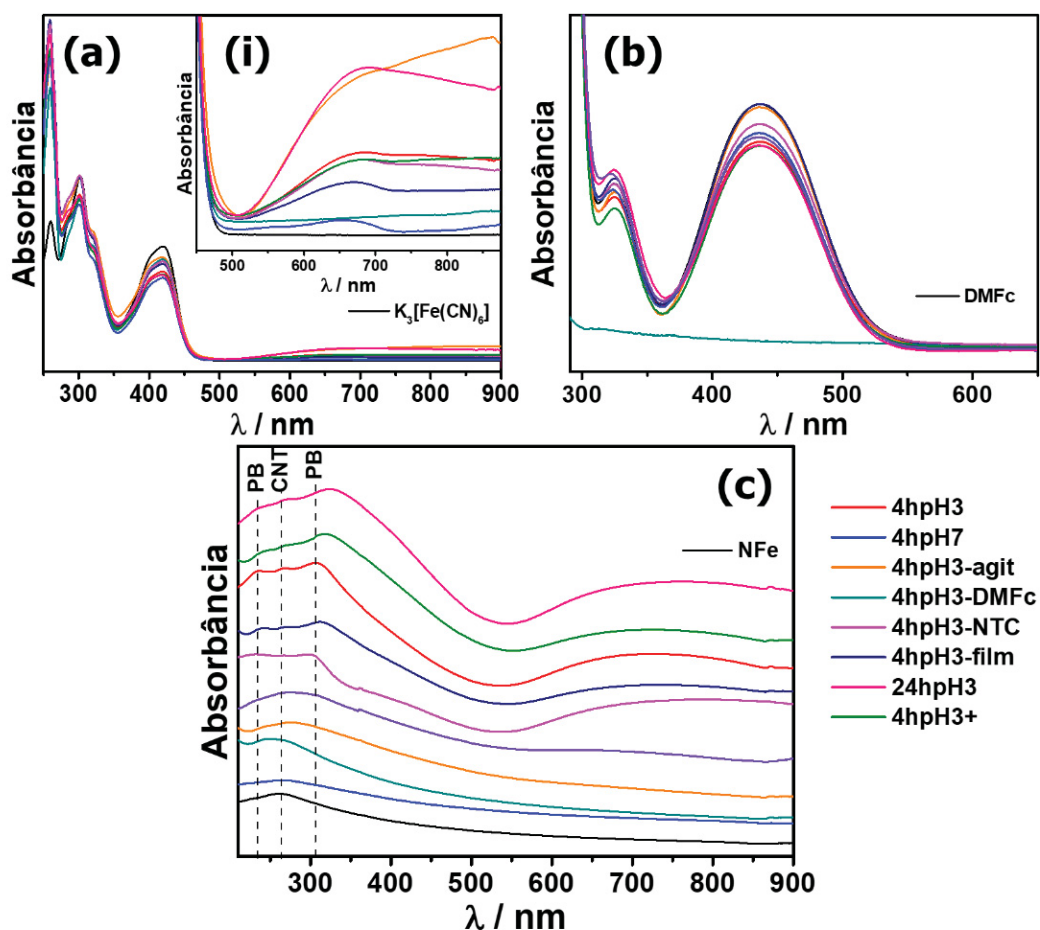


FIGURA 28 – Espectros UV-Vis (a) da fase aquosa, em maior detalhe em (i), (b) da fase orgânica e (c) dos filmes depositados sobre quartzo nas diferentes sínteses de filmes NTC/AP obtidos na interface L/L.

De acordo com o mecanismo proposto, o DMFc atua na reação promovendo a redução de íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, sendo oxidado a DMFc^+ . A análise dos espectros da fase

orgânica mostra uma pequena diminuição na absorbância do DMFc, evidenciando a sua oxidação a DMFc^+ . O DMFc^+ por sua vez pode ser transferido à fase aquosa, apresentando um máximo de absorção em torno de 645 nm, sobreposto pelo AP.^[216] É interessante notar que na ausência de agitação, a absorção do DMFc permanece a mesma, indicando que quando o DMFc^+ não é promovido para a fase aquosa (via agitação), ele pode ser novamente reduzido a DMFc.

A FIGURA 29a mostra a transmitância dos filmes em 550 nm, assim como suas respectivas resistências de folha. De maneira geral, os filmes com menor quantidade de AP possuem maiores transmitâncias, mais próximas de um filme de NTC (NFe). O filme 4hpH3+ apresenta uma transmitância bastante inferior dada a quantidade elevada de NTCs no compósito, por consequência, esse filme também possui menor resistência de folha. As resistências de folha não tiveram alterações muito significativas entre si, mas percebe-se que os filmes com maior quantidade de AP tiveram sua resistência aumentada, com destaque para o compósito 24hpH3, que deve apresentar a maior massa de AP, uma vez que esse material tem propriedades isolantes. Não foi possível medir a resistência de folha do material formado na síntese 4hpH3-NTC, uma vez que é necessário um filme contínuo para esse tipo de medida. Na FIGURA 29b,c estão apresentadas fotografias dos diferentes compósitos. A transparência dos filmes é evidenciada além da variação da coloração azul com as variações de síntese é observada. Como discutido, o material preparado na ausência de NTCs não forma um filme, sendo a deposição do sólido precipitado bastante heterogênea.

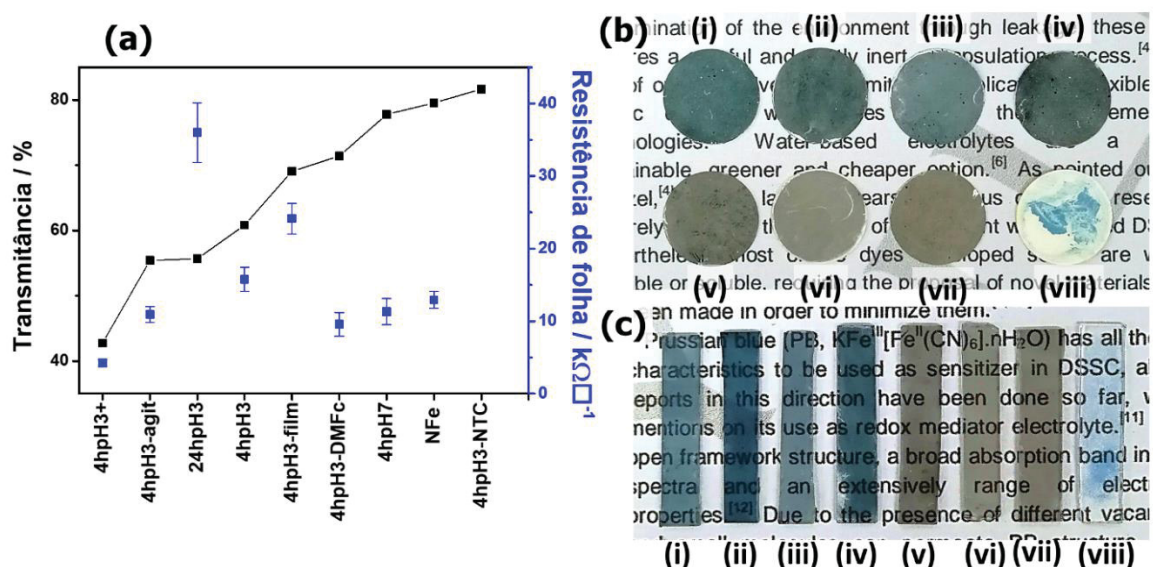


FIGURA 29 – (a) Transmitância em 550 nm e resistência de folha dos diferentes filmes NTC/AP obtidos na interface L/L. (b,c) Fotografia de um filme de (i) 4hpH3, (ii) 24hpH3, (iii) 4hpH3-film, (iv) 4hpH3+, (v) 4hpH3-agit, (vi) 4hpH7, (vii) 4hpH3-DMFc, (viii) 4hpH3-NTC sobre membranas de PVDF (b) e ITO (c).

Os filmes foram também caracterizados por DRX, apresentados na FIGURA 30. Os difratogramas apresentam picos característicos de ambos os materiais. Em $d = 3,43 \text{ \AA}$ ocorre o pico referente ao plano (002) de estruturas gráficas, referente aos NTCs de camadas múltiplas. Em algumas amostras, como 4hpH7, ainda podem ser observados em menor intensidade picos de óxidos de ferro e ferro metálico devido ao preenchimento metálico dos NTCs. Os picos do AP ocorrem em $d \approx 5,21, 3,71 \text{ e } 2,56 \text{ \AA}$, referentes aos planos (200), (220) e (400). Nas sínteses em que a formação do AP não é favorecida, esses picos têm sua intensidade diminuída ou não aparecem, confirmando o efeito dos parâmetros de síntese.

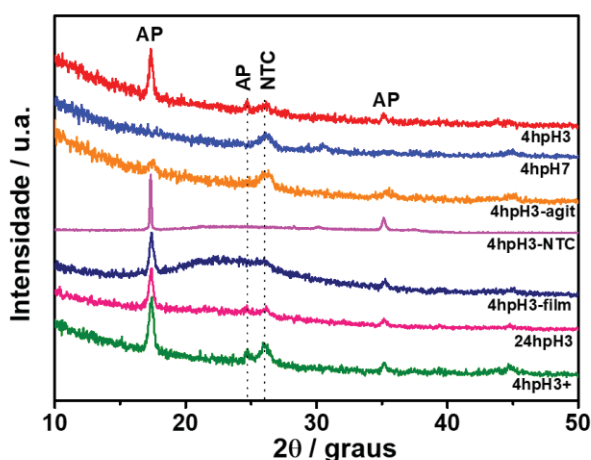


FIGURA 30 – Difratogramas de raios X dos filmes NTC/AP obtidos na interface L/L.

Na faixa estudada da espectroscopia Raman (FIGURA 31), as três bandas características dos NTCs previamente discutidas são observadas: bandas D (ca. 1334 cm^{-1}), G (ca. 1584 cm^{-1}) e D' (ca. 1620 cm^{-1}).^[192-194] Além dos NTCs, os modos característicos dos HCMs são observados na maioria dos filmes, entre $2000 \text{ e } 2200 \text{ cm}^{-1}$, referentes ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ dos ligantes ciano. Nota-se um deslocamento da banda G para menores número de onda nos filmes em que a formação do AP é favorecida, efeito característico de NTCs com dopagem tipo-n, onde a transferência eletrônica da banda de valência para a banda de condução dos NTCs é melhorada.^[217] Isso indica que na interação entre materiais compósitos obtidos por essa rota, o AP transfere densidade eletrônica para os NTCs, o que é um efeito incomum nesse tipo de compósito. A modificação da superfície dos NTCs pode levar a um aumento do grau de defeitos devido à perda de simetria da vibração, causada por diferentes tipos de interação ou presença de carbono de hibridização sp^3 . Esse efeito é avaliado através das razões I_D/I_G e $I_{D'}/I_G$. Não foram observadas variações significativas na razão I_D/I_G dos filmes compósitos, enquanto que a $I_{D'}/I_G$ apresentou valores entre 0.15

(4hpH3-DMFc) e 0.35 (4hpH3+), indicando uma interação não covalente entre NTC e AP, que pode ocorrer via adsorção e interações π - π .^[218]

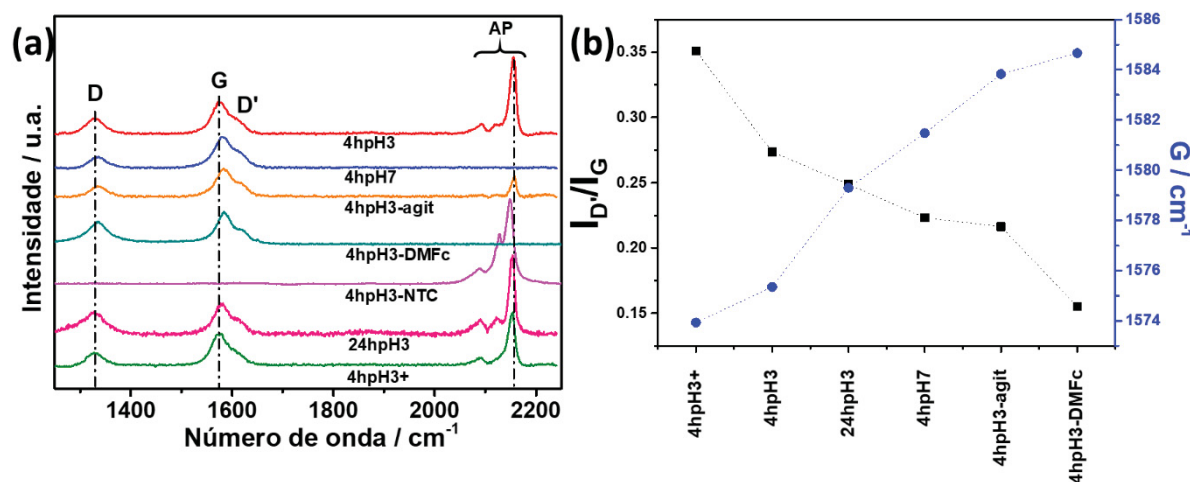


FIGURA 31 – (a) Espectros Raman e (b) Razão I_D/I_G (preto) e posição da banda G (azul) dos filmes NTC/AP obtidos na interface L/L.

A morfologia dos filmes foi avaliada através de imagens de MEV, apresentadas na FIGURA 32. Assim como nas outras caracterizações, os compósitos sintetizados em condições favoráveis à formação do AP apresentam características claras da presença desse material. A morfologia cúbica do AP ocorre de forma dispersa sobre o filme de NTCs. É interessante notar que independente da condição adotada, os cubos de AP crescem de forma seletiva sobre os NTCs, não sendo observados cubos isolados sobre o substrato (com a clara exceção do filme 4hpH3-NTC). Essa é uma evidência de que de fato os NTCs atuam como pontos de nucleação para o crescimento do AP, favorecendo sua formação. A ausência de cubos nos filmes 4hpH7 e 4hpH3-DMFc confirma mais uma vez o papel do pH e do DMFc no mecanismo de decomposição do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. De modo análogo, o contraste entre o filme 4hpH3-agit e 24hpH3 demonstra o efeito dessas duas variáveis na quantidade de material formado. Com 24 h de reação notam-se cubos maiores e agregados, sendo evidente o processo de crescimento secundário a partir de cubos menores pré-formados (FIGURA 32g). Os cubos de tamanho elevado e aglomerados no filme 24hpH3 diminuem a área de contato com a superfície dos NTC, corroborando o elevado valor de resistência de folha deste filme em relação aos demais. Nota-se que na síntese 4hpH3-film ocorrem diversos aglomerados de cubos em coalescência, como os representados na FIGURA 32f, destacando o efeito da etapa 1 no procedimento de formação desses compósitos. Apesar de condições semelhantes de síntese, a aglomeração dos cubos observada nessa síntese leva a uma diminuição na área superficial do material, comprometendo sua resposta eletroquímica, o que de fato foi comprovado nas caracterizações eletroquímicas

apresentadas a seguir. Uma característica interessante a ser apontada é a homogeneidade e o caráter nanométrico dos cubos na síntese realizada na ausência de NTCs, com tamanhos médios menores que 200 nm. Devido à rápida cinética de cristalização desse material, usualmente o AP sintetizado por rotas químicas apresenta-se como um sólido estendido ou partículas micrométricas. Apesar do importante papel dos NTCs na condutividade e estabilidade dos filmes, a rota de obtenção do AP *via* decomposição ácida do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ promovida pelo DMFc demonstra uma alternativa para a obtenção de AP nanoparticulado de forma isolada.

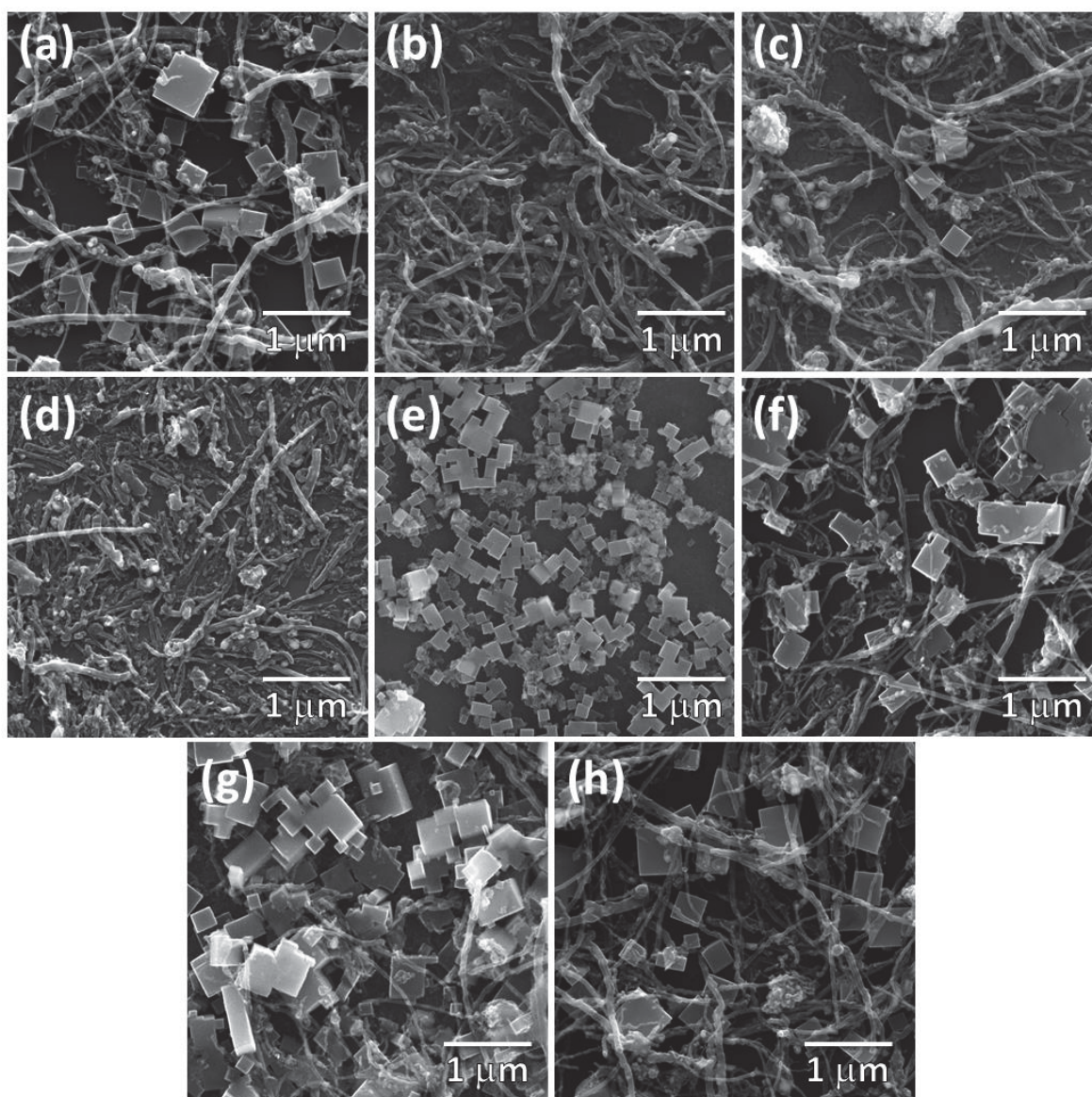
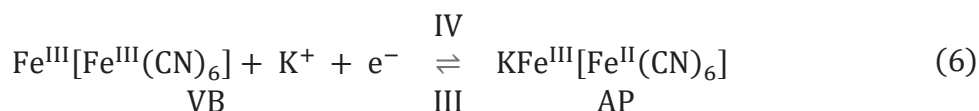
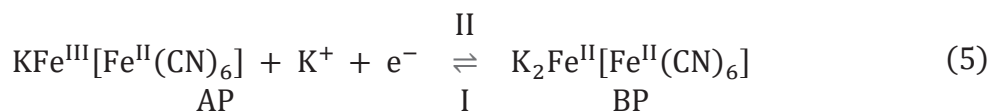


FIGURA 32 – Imagens de MEV dos filmes (a) 4hpH3, (b) 4hpH7, (c) 4hpH3-agit, (d) 4hpH3-DMFc, (e) 4hpH3-NTC, (f) 4hpH3-film, (g) 24hpH3 e (h) 4hpH3+.

Os filmes compósitos foram depositados sobre substratos de ITO para caracterizações eletroquímicas. O material formado na síntese 4hpH3-NTC foi pingado e seco, visando uma caracterização qualitativa da sua resposta eletroquímica, porém devido à heterogeneidade da deposição a sua resposta com relação ao comportamento como cátodo de bateria não pode ser avaliado. A FIGURA 33a apresenta os voltamogramas cíclicos dos filmes em KCl 0,1 mol L⁻¹, normalizados pela área do eletrodo. Nos filmes em que ocorre a presença do AP, são observados dois pares de processos redox em $E_{1/2} \approx 0.20$ e 0.85 V, característicos das duas espécies metálicas da sua estrutura. O primeiro par corresponde às espécies de ferro spin alto coordenadas ao nitrogênio e água, conhecida como a transição entre o AP e sua forma reduzida, branco da Prússia (BP). O segundo processo refere-se ao ferro de spin baixo coordenado ao carbono, na transição entre o AP e o verde de Berlin (VB), conforme apresentado nas equações (5) e (6) [219]:



Em alguns voltamogramas, ocorre um ombro no processo anódico da transição AP-VB. Apesar desse desdobramento ser observado em inúmeros trabalhos^[220-224], ele não é discutido. Entretanto, a presença de diferentes ambientes de coordenação, decorrentes de coordenação incompleta, rearranjos, água de coordenação, entre outros fatores, pode levar a deslocamentos nos processos redox das espécies metálicas.^[61, 225] Além disso, é provável que ocorra a decomposição parcial do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, gerando diferentes aquo e ciano complexos, como $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ que podem participar da formação do AP. Desse modo, o material formado pode apresentar diferentes unidades $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, uma vez que o segundo processo redox se relaciona com o ferro coordenado ao carbono.

Para melhor visualizar as diferenças das densidades de corrente, a carga do processo de redução do AP para o BP (processo II) foi calculada, conforme apresentado no detalhe da FIGURA 33a. Dentre os filmes, a amostra 4hpH3 apresentou as maiores densidades de corrente, com processos intensos e reversíveis. Assim como visto nas imagens de MEV, essa amostra apresenta diversos cubos espalhados de forma isolada sobre as paredes dos NTC, diferentemente dos outros compósitos que exibem cubos muito maiores e/ou aglomerados, fazendo com que a área ativa do AP seja diminuída. Na ausência de NTCs (4hpH3-NTC), os processos redox do AP mostram-se muito mais

resistivos, evidenciando o efeito dos NTCs sobre as propriedades elétricas e eletroquímicas nos filmes compósitos.

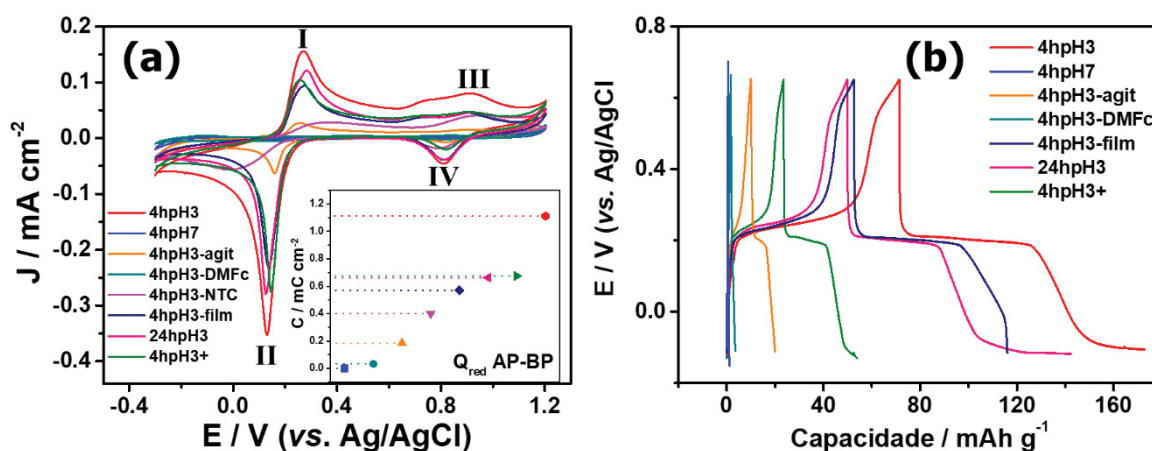


FIGURA 33 – (a) Voltametrias cíclicas (50 mV s^{-1}) com detalhe nas respectivas cargas do processo de redução AP-BP e (b) curvas de carga e descarga a uma taxa de 200 mA g^{-1} em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dos filmes NTC/AP obtidos na interface L/L

Medidas de carga e descarga (CD) foram realizadas para se avaliar o perfil durante os processos de intercalação sob correntes fixas. A forma de se avaliar a quantidade de carga que um material pode acumular é através do parâmetro denominado capacidade (C), dado pelo produto entre corrente aplicada, em Ampère, e o tempo de descarga em horas. Esse é um valor absoluto que pode ser usado apenas a título de comparação de medidas em um mesmo filme. A quantidade de carga acumulada depende não só da natureza do material, mas da quantidade do mesmo presente no substrato. Dessa forma, a normalização pela massa é necessária, obtendo-se a capacidade específica do eletrodo, dada em Ah g^{-1} . Através da capacidade específica, é possível comparar materiais e baterias diferentes, pois sabe-se a quantidade de carga acumulada proporcionalmente à quantidade de material ativo nos eletrodos. Esse parâmetro evita, por exemplo, erros causados pela normalização por área, uma vez que é possível depositar diferentes quantidade de material em uma mesma área. A relação entre capacidade e massa, entretanto, nem sempre é linear, e depende da geometria do dispositivo, espessura do filme, entre outros parâmetros que podem afetar a maneira como a intercalação ocorre.

A FIGURA 33b mostra curvas de CD obtidas a 200 mA g^{-1} , com potenciais de corte entre $-0,20$ e $0,65 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ visando avaliar o processo redox do par BP/AP. Assim como nas voltametrias, os filmes com quantidades significativas de AP apresentam um patamar bem definido em $0,20 \text{ V}$. Próximo ao potencial de corte superior há também uma leve inclinação devido ao início do ombro que precede o segundo processo redox. Apesar de apresentar cargas similares aos outros filmes, o compósito 4hpH3+ apresenta uma

capacidade bastante reduzida, devido elevada massa do filme, uma vez que este é produzido com o dobro da quantidade de NTCs. Isso indica que embora os NTCs atuem como agentes nucleantes, esse efeito é limitado e a formação do AP dependente principalmente da taxa de decomposição do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Nos outros filmes as capacidades variaram de 12 mAh g^{-1} até expressivos 75 mAh g^{-1} para o filme 4hph3. Devido ao seu melhor desempenho, o filme 4hph3 teve seu comportamento avaliado em diferentes densidades de corrente. A FIGURA 34a mostra o segundo ciclo de algumas curvas de CD obtidas nas diferentes taxas aplicadas. A medida que a densidade de corrente aumenta, o material perde capacidade de armazenar carga, o que é um comportamento comum para baterias. Esse efeito ocorre devido à resistência interna do material, que limita a velocidade com que a entrada e saída dos cátions acontece. O que deve ser avaliado, afinal, é a taxa de perda com a variação da densidade de corrente aplicada, chamado de capacidade de taxa. Esse efeito pode ser melhor observado pela FIGURA 34b, que apresenta as capacidades de carga e de descarga ao longo de ciclos de CD realizados em diferentes taxas. Se compararmos as curvas obtidas a 0.20 e 2.0 A g^{-1} , há uma retenção de 35% da capacidade mesmo com um aumento de 1000% na taxa, enquanto que entre $0,10$ e $1,0$ e $0,70$ e $7,0 \text{ A g}^{-1}$ esse valor fica em torno de 30 %. Muitos trabalhos avaliam a performance do AP e seus análogos como materiais para baterias secundárias, porém muitos deles são em sistemas não-aquosos e/ou com intercalação de outros cátions, como Na^+ e Li^+ . Considerando a intercalação de íons potássio, Su e colaboradores, por exemplo, reportaram um eletrodo de AP desidratado que apresenta 120 mAh g^{-1} a uma taxa de $0,2 \text{ A g}^{-1}$ para ambos os processos redox (correspondendo a 60 mAh g^{-1} para o processo BP-AP), sendo o maior valor já reportado para baterias de íon-potássio, com 80 % de retenção em 2 A g^{-1} .^[226] Wu e colaboradores demonstraram o comportamento do AP e outros HCM como cátodo de baterias não-aquosas de íon-potássio, reportando valores de 100 mAh g^{-1} ($\sim 50 \text{ mAh g}^{-1}$ para o primeiro processo) a uma taxa bastante pequena de $0,02 \text{ A g}^{-1}$.^[227] No trabalho de Zhang e colaboradores, o cátodo de AP em sistemas orgânicos demonstra uma capacidade de $56,1 \text{ mAh g}^{-1}$ a $0,2 \text{ A g}^{-1}$, retendo 50% desse valor quando a taxa é apenas dobrada para $0,4 \text{ A g}^{-1}$.^[228]

Nota-se também uma boa repetibilidade das curvas de CD, havendo pouca variação da capacidade em uma mesma taxa aplicada. Após diversos ciclos de CD em diferentes correntes aplicadas, o filme foi novamente avaliado a uma taxa de 200 mA g^{-1} . O grau de recuperação da capacidade foi de 100 %, mantendo-se os mesmos valores de capacidade apresentados inicialmente, demonstrando a estabilidade do compósito. Entretanto, observa-se na FIGURA 34a que há uma alteração do perfil da curva de CD em relação a curva inicial, indicando que ocorreram alterações no material. A FIGURA 34b também apresenta os dados de eficiência coulômbica (EC), obtidas pela razão entre

descarga e carga. Esse dado indica o quanto da carga necessária para carregar o material é aproveitado no processo de descarga, sendo 100% a eficiência ideal. Percebe-se que inicialmente a EC apresenta-se acima de 100%, indicando que mais carga é gerada do que utilizada. Isso ocorre porque inicialmente o AP já apresenta cátions intercalados em sua estrutura, que contribuem para a carga gerada durante os primeiros processos de CD. Ao longo dos ciclos, ocorre a estabilização da EC, que permanece em torno 100%. Para taxas muito altas como 7.0 A g^{-1} , os processos de intercalação não ocorrem eficientemente, e a EC atinge cerca de 75%. Contudo, como discutido, a recuperação do material se mostra bastante eficiente e a EC alcança novamente 100 % nos ciclos finais.

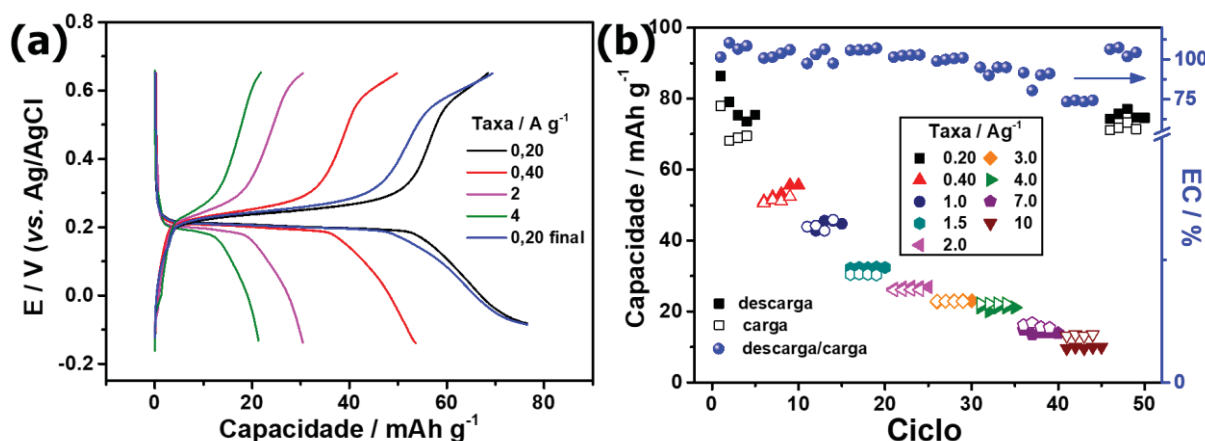


FIGURA 34 – (a) 2º ciclo de curvas de CD e (b) repetibilidade das medidas de capacidade ao longo dos ciclos em diferentes densidades de corrente do filme 4hpH3 em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Capacidade obtida na carga (símbolo aberto) e descarga (símbolo fechado). Eficiência coulômbica dos respectivos ciclos no eixo à direita.

Todas as caracterizações discutidas até aqui confirmam a formação de um filme composto de NTCs e AP em um sistema interfacial L/L. A promoção da reação de decomposição ácida do ferricianeto pelo DMFc foi demonstrada pela primeira vez, mostrando a viabilidade desse processo na síntese química do AP e de compostos com AP em um sistema bifásico. Os NTCs atuam como agentes nucleantes bem como suporte para a formação de um filme estruturado e autossustentado na interface L/L, não sendo possível a formação de um filme na ausência dos mesmos. Além disso, os NTCs fornecem condutividade ao composto, auxiliando na eficiência do transporte de cargas e processos redox do AP. A estrutura do AP cresce de forma seletiva sobre as paredes do tubo, maximizando o efeito dos NTCs e a interação entre os materiais. Devido às propriedades redox do AP e condutoras dos NTCs, os filmes podem ser aplicados como eletrodos de baterias aquosas. A formação dos compostos na interface L/L permite que eles sejam depositados em qualquer tipo de substrato, ampliando as configurações de dispositivos, bem como a gama de aplicações.

4.3. DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA A PARTIR DE FILMES NTC/AP OBTIDOS EM INTERFACE L/L

Como demonstrado, dentre os compósitos NTC/AP obtidos diretamente na interface L/L, o 4hpH3 mostrou o melhor desempenho em relação à capacidade específica e, portanto, foi o escolhido para a construção de um dispositivo. Dada a faixa de potencial em que os processos do AP ocorrem, o filme foi empregado como o cátodo da bateria, no qual há a intercalação dos cátions durante o processo de descarga e redução do AP. Como ânodo, foi utilizado carbono ativado (CA), um material padrão para avaliação de dispositivos, uma vez que este pode ser empregado em uma ampla faixa de potencial, apresenta elevada área superficial, além de ser um material de baixo custo.

A amostra comercial de CA foi caracterizada antes da avaliação da sua resposta eletroquímica. Na FIGURA 35a o DRX apresenta dois picos bastante alargados centrados em $d = 3,70$ e $2,15$ Å, correspondentes aos planos (002) e (101), característico de amostras com domínios microcristalinos de estruturas gráficas orientadas de forma aleatória.^[229] No espectro Raman são observadas as bandas D e G bastante alargadas, com um perfil de amostras de carbono amorfo com alto grau de defeitos e hibridização sp^3 .^[192] A morfologia do CA pode ser observada na FIGURA 35c,d. O sólido é constituído de partículas irregulares com uma larga distribuição de tamanho e tamanho médio de $50\text{ }\mu\text{m}$.^[230] O detalhe apresentado mostra que a superfície das partículas é bastante rugosa, conforme esperado para a área superficial reportada de $2000\text{-}2500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.^[230]

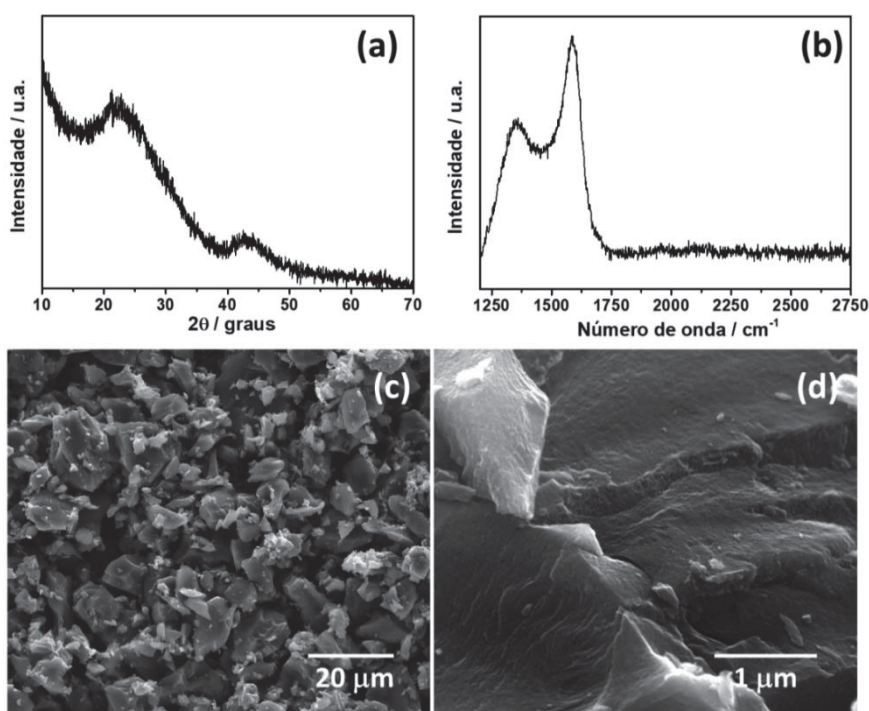


FIGURA 35 – (a) Difratoograma de raios X, (b) espectro Raman ($\lambda = 633\text{ nm}$) e (c,d) imagens de MEV do pó de CA com detalhe da superfície das partículas em (d).

Visando avaliar a resposta eletroquímica do material, eletrodos de CA foram preparados a partir do método de filtração, dispersando o material em isopropanol e filtrando sobre membranas de PVDF previamente pesadas (ver seção 3.10). A voltametria cíclica do eletrodo de CA está apresentada na FIGURA 36a. Uma vez que esse material será usado como ânodo da bateria, seu comportamento eletroquímico foi avaliado em uma janela catódica com respeito aos processos do AP, em KCl 0,1 mol L⁻¹. Como esperado para o material carbonáceo, nenhum processo redox ocorre na faixa de potencial estudado. Observa-se que apesar da massa elevada depositada no eletrodo, se comparada ao filme 4hpH3, a corrente capacitiva do CA é bastante inferior à corrente dos processos do filme compósito, indicando que é necessária uma massa de CA muito maior para possibilitar a reversibilidade dos processos de intercalação durante a carga e descarga da bateria.

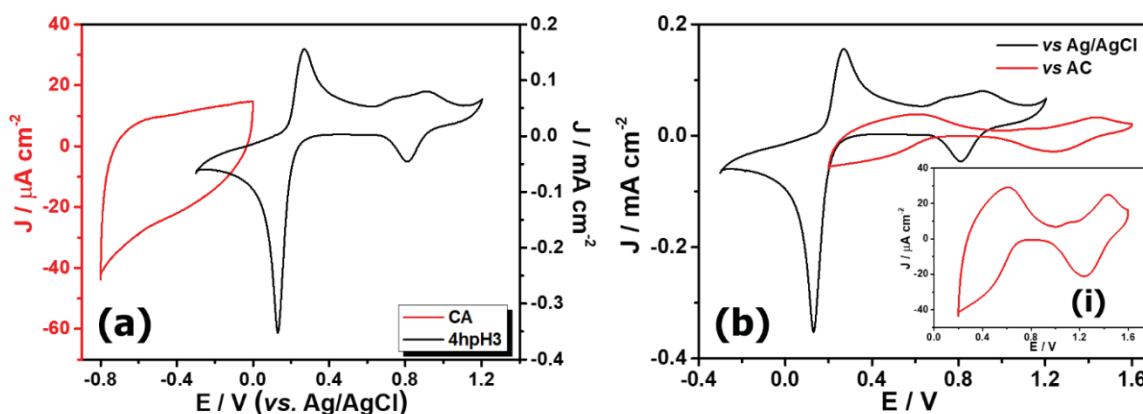


FIGURA 36 – Voltametrias cíclicas (a) do filme 4hpH3 e CA vs Ag/AgCl e (b) do filme 4hpH3 vs Ag/AgCl e vs CA (detalhe). KCl 0,1 mol L⁻¹, 50 mV s⁻¹.

A resposta eletroquímica do filme 4hpH3 foi obtida empregando-se o eletrodo de CA como ambos contra eletrodo e referência. Na FIGURA 36b estão apresentados os perfis voltametricos do filme 4hpH3 em KCl 0,1 mol L⁻¹ nas deferentes configurações de eletrodos. Devido à limitação de carga comportada pelo eletrodo de CA, a densidade de corrente dos processos redox do AP cai significativamente, mostrando-se também mais alargados. Além disso, ocorre um deslocamento do potencial desses processos devido troca do eletrodo de referência, onde a transição referente ao BP-AP acontece em aproximadamente $E_{1/2} = 0,52$ V, um deslocamento de cerca de 0,32 V em relação ao Ag/AgCl.

Para se avaliar o comportamento de CD do conjunto CA+4hpH3, foram construídas baterias do tipo *coin cell*. Nesse caso, o filme 4hpH3 foi depositado numa membrana de PVDF igual à utilizada na deposição do CA. A *coin cell* é constituída de uma base, uma mola de aço para pressionar os componentes dentro da cela, um disco de aço que atua como espaçador e coletor de corrente, a membrana contendo o cátodo, a membrana contendo o ânodo, posicionadas de costas uma para outra, de modo que os filmes fiquem em contato

com o espaçador, enquanto que as próprias membranas atuam como separadores; mais um espaçador e por fim a capa que possui um anel plástico para evitar contato com a base. Os componentes descritos estão apresentados na fotografia da FIGURA 37. Sobre as membranas é pingado o eletrólito de suporte (nesse caso KCl 0,5 mol L⁻¹) em excesso para que ambas fiquem umedecidas e a solução ocupe toda a área interna do dispositivo, evitando a formação de bolhas de ar. A bateria é então selada com uma clipadeira hidráulica (*hydraulic coin cell crimping machine*). As baterias foram deixadas em repouso por pelo menos 12 h antes de serem testadas para permitir a homogeneidade e difusão das espécies pelo dispositivo. Os dispositivos foram nomeados como cátodo/ânodo, ou seja, a bateria formada pelo filme 4hpH3 e CA é denominada 4hpH3/CA.

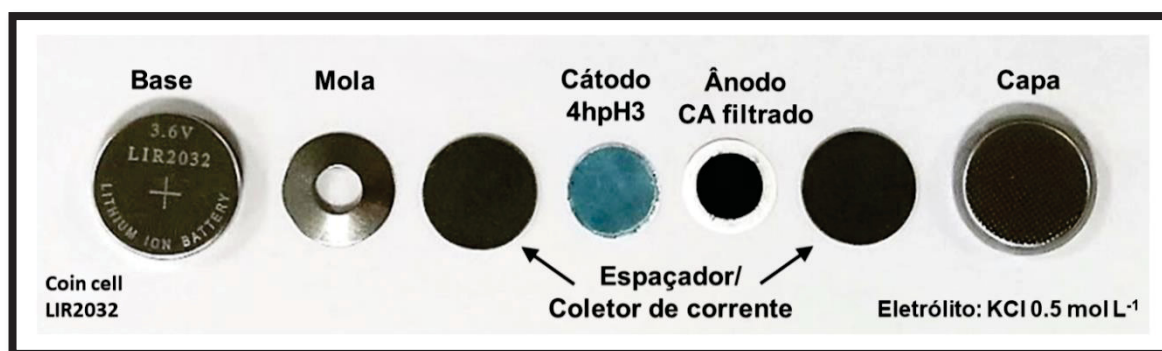


FIGURA 37 – Fotografia das partes constituintes da bateria tipo *coin cell*.

A FIGURA 38a mostra os voltamogramas obtidos para um dispositivo representativo em diferentes janelas e tempos de uso. Observa-se que em janelas catódicas, ocorre o par BP/AP com potenciais deslocados, conforme esperado para o CA como referência. Visando verificar a janela anódica do dispositivo, o potencial de vértice foi deslocado para 0,9 V. Nessa janela, ocorrem processos de oxidação mal definidos no sentido de varredura reversa. Nos primeiros ciclos, a corrente dos processos é bastante intensa, porém ao final de alguns ciclos (ca 15), o sinal se torna um ruído e desaparece. Posteriormente verificou-se o mesmo perfil em dispositivos construídos apenas com NTC-Fe, indicando que esse comportamento deve estar relacionado com as espécies de ferro. Esse efeito afeta também os processos de carga e descarga, principalmente avaliados em baixas densidades de corrente. Como mostrado na FIGURA 38b, durante o processo de carga, ao se atingir potenciais próximos aos sinais observados nos voltamogramas, ocorrem oscilações de potencial, devido à carga desse processo. O sinal gradativamente diminui, levando finalmente a um perfil padrão de CD. Apesar de o filme estar depositado sobre uma membrana de PVDF, bastante rugosa e porosa, o perfil eletroquímico dos processos redox mostra-se bastante definido, indicando que os NTCs estão atuando na condutividade do compósito.

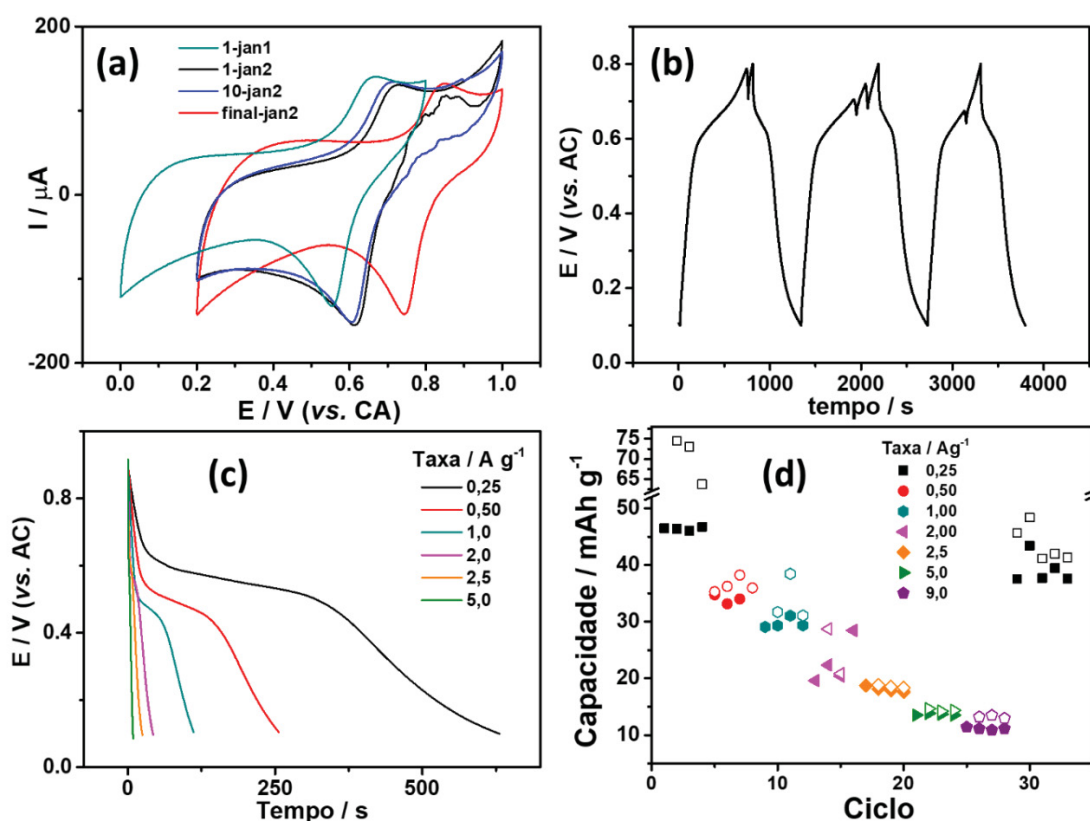


FIGURA 38 – (a) voltamogramas cíclicos em diferentes janelas (vel. varredura 50 mV s⁻¹), (b) curvas iniciais de CD a 0,25 A g⁻¹, (c) curvas de descarga em diferentes densidades de corrente e (d) capacitância por ciclo de CD em diferentes densidades de corrente para o dispositivo 4hpH3/CA.

Os dispositivos foram avaliados em diferentes densidades de corrente e as curvas de descarga pelo tempo estão apresentadas na FIGURA 38c. O aumento da taxa de CD leva a uma diminuição da voltagem do processo de descarga, efeito atribuído ao CA. Para a obtenção dos valores de capacidade, os tempos de CD foram normalizados pela massa do cátodo, a fim de se avaliar o desempenho do compósito sintetizado. Apesar da utilização do CA como ânodo, o dispositivo conseguiu atingir valores bastante promissores de capacidade. A 0,25 A g⁻¹, o dispositivo atingiu capacidades de 46 mAh g⁻¹, valor bastante expressivo para uma bateria aquosa de íons-potássio. Na realidade, devido ao grande foco no desenvolvimento de NIBs, após a primeira KIBs baseada em AP reportada em 2004^[87], foi apenas em 2017 que uma nova bateria desse sistema foi descrita. No trabalho de Zhang e col., o AP sintetizado por precipitação química apresenta capacidades de 73.2 mAh g⁻¹ a 0,05 A g⁻¹ e 36 mAh g⁻¹ a 0,4 A g⁻¹ em sistema de meia célula em eletrólito orgânico. Após a construção de um dispositivo com carbono negro (Super P™) a bateria fornece 68.5 mAh g⁻¹ a 0,1 A g⁻¹.^[228] Ye e colaboradores produziram baterias do tipo *coin cell* usando AP como cátodo e NTCs decorados com partículas de óxido de ferro como ânodo em meio a NaClO₄, atingindo capacidades de 125 mAh g⁻¹ a 0.025 A g⁻¹ e densidades de energia de 136 Wh kg⁻¹.^[231] Considerando as maiores densidades de corrente empregadas no presente trabalho e

a utilização de um sistema aquoso, o dispositivo apresentou excelentes valores de capacidade, atingindo densidade de energia na ordem de 33.75 Wh kg^{-1} e de potência de 194.4 W kg^{-1} . Até o presente trabalho, não foram reportadas baterias aquosas de íon-potássio baseadas em azul da Prússia. Devido aos processos mencionados, os tempos de carga durante os ciclos é bastante elevado, tornando a eficiência coulombica nos primeiros ciclos bastante baixa ($\sim 65\%$). Entretanto, esse efeito é diminuído e eliminado em densidades de corrente maiores, conforme observado na FIGURA 38d. A recuperação ao final dos testes de CD atingiu 38 mAh g^{-1} , cerca de 84% da capacidade inicial, mostrando a estabilidade da bateria ao longo dos ciclos.

Para verificar o efeito do AP na performance da bateria, foram construídos dispositivos utilizando-se filmes de NTC-Fe (NFe) ou CA como cátodo, ao invés do filme 4hph3. A FIGURA 39a mostra os primeiros voltamogramas do dispositivo NFe/CA.

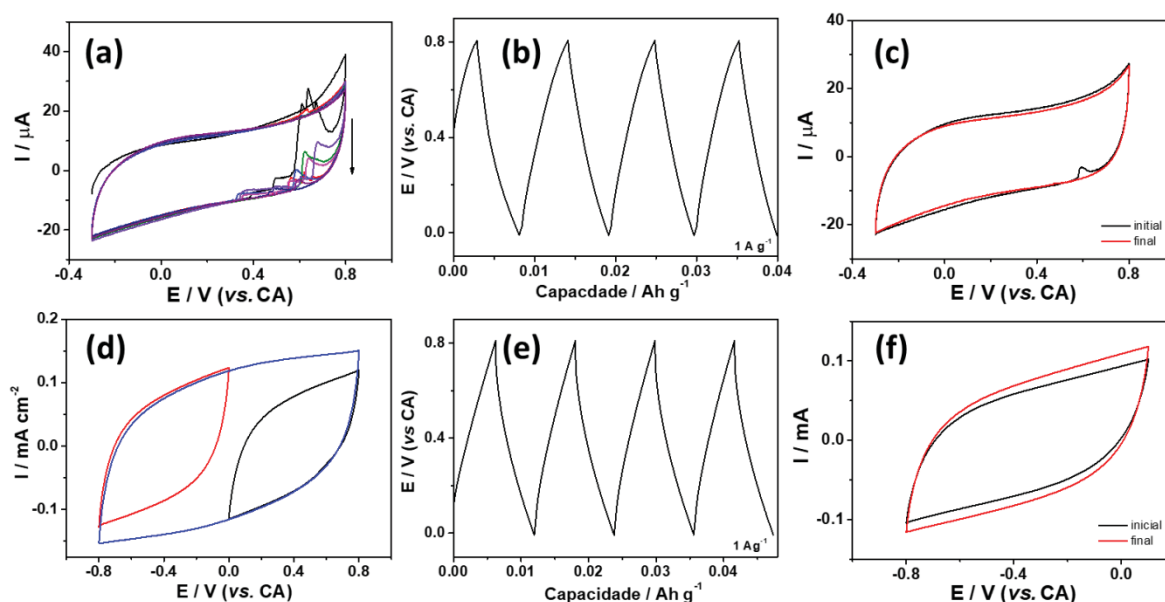


FIGURA 39 – Bateria NFe/CA: (a) 10 primeiros voltamogramas cíclicos, (b) curva de CD a 1 Ag^{-1} e (c) voltamograma inicial e final. Bateria CA/CA: (d) voltamogramas em diferentes janelas, (e) curva de CD a 1 Ag^{-1} e (f) voltamograma inicial e final. Vel. Varredura: 50 mV s^{-1} . Eletrólito: KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

De forma similar ao observado no dispositivo do filme compósito, ocorre um pico reverso na varredura no sentido catódico, que diminui e se torna inexistente após 10 ciclos. Isso confirma que o processo se refere à presença dos NTC-Fe. Como discutido, esses NTCs possuem espécies de ferro em seu interior que podem ser promovidas para fora e/ou sofrerem oxidação com a aplicação de um sobrepotencial, como é o caso. Além disso, dispositivos construídos apenas com CA (CA/CA) não apresentaram qualquer tipo de resposta diferente do perfil retangular, confirmando que os processos advêm dos NTC-Fe. Essa resposta se mantém por toda a faixa de potencial, conforme apresentado na FIGURA 39d. Foram obtidas curvas de CD em diferentes taxas para esses dispositivos. Devido à falta de qualquer processo faradaico (após a estabilização do sinal dos NTCs), o acúmulo de

cargas nesses materiais se dá apenas por processos capacitivos, sendo limitados pela área do material. As curvas de CD a 1 Ag^{-1} mostram o perfil típico de capacitor, de formato triangular. Apesar das diferentes naturezas dos materiais empregados como cátodo, ambas as baterias apresentaram capacidades na ordem de 5 mAh g^{-1} , valor bastante inferior ao dispositivo construído com o filme 4hpH3. Isso confirma que a resposta demonstrada para a bateria 4hpH3/CA é fruto da combinação dos NTCs com o AP. Apesar de ocorrer um deslocamento significativo dos processos redox nas baterias do filme compósito após as curvas de CD, não foram observadas quaisquer alterações nas respostas eletroquímicas do CA ou do NTC que pudessem justificar tal comportamento. De fato, a única alteração visível é o incremento da área da voltametria do CA/CA, efeito da ativação do material pelo processo de intercalação durante as medidas de CD.

Após a estabilização da resposta eletroquímica das baterias 4hpH3/CA, as mesmas apresentam um potencial padrão em torno de $0,70 \text{ V}$. Como prova de conceito do funcionamento desses dispositivos, 4 baterias 4hpH3/CA foram conectadas em série, para se atingir uma voltagem total de aproximadamente 3 V . As baterias foram carregadas e um LED conectado aos seus terminais. A FIGURA 40 apresenta fotografias do sistema em circuito aberto e fechado, mostrando que ao contato com as baterias, o LED é aceso.



FIGURA 40 – Fotografias de 4 baterias 4hpH3/CA em série utilizadas para acender um LED. (a) circuito aberto, (b) circuito fechado.

Através dos dados apresentados, o potencial de aplicação dos compósitos NTC/AP obtidos pela síntese química na interface L/L como cátodos de baterias aquosas pôde ser demonstrado. A construção de dispositivos do tipo *coin cell* permitiu avaliar o comportamento do material em um sistema real de dois eletrodos, cuja resposta difere dos sistemas de meia cela normalmente empregados. Apesar do CA ser largamente utilizado em (super)capacitores, sua aplicação em baterias geralmente se dá como material de base para a imobilização de outros materiais que possuam processos faradaicos complementares para

o acúmulo de cargas. Desse modo, espera-se que dispositivos de NTC/AP construídos com ânodos adequados apresentem performances superiores às demonstradas aqui.

4.4. ESTUDO CINÉTICO DO MECANISMO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE AZUL DA PRÚSSIA SOBRE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO

A rota de formação de compósitos do tipo NTC/HCM desenvolvida no GQM é uma rota única, na qual utiliza-se um material de excelentes propriedades elétricas como mediador para a liberação de um dos reagentes necessários para a síntese do HCM, fazendo com que o mesmo cresça de forma controlada e seletivamente sobre as paredes dos NTCs, formando um compósito estável e com propriedades multifuncionais.^[70, 129, 132, 166, 167, 169, 232-234] Como a eletrodeposição do AP é condicionada à disponibilidade das espécies metálicas, diferentes taxas de formação, devido às diferentes condições experimentais, também afetam sua morfologia, homogeneidade e interação com os NTCs, como observado em trabalhos anteriores.^[132, 165]

Estudar o mecanismo e a cinética de formação do AP nessa rota permite uma melhor compreensão do processo como um todo, além de possibilitar um maior controle sobre o crescimento e morfologia do AP e o *design* racional da síntese de compósitos com outros HCMs. Ainda não é completamente entendido como que a reação heterogênea ocorre, entretanto, como discutido, é observado que tanto os potenciais da janela anódica quanto catódica, além do pH da solução, têm efeito significativo na formação do AP (FIGURA 15). Apesar de ser evidente que as espécies de ferro participam da reação, foram realizados experimentos para confirmar a etapa de saída das cavidades dos NTC. Um filme NFe foi submetido a ciclos voltamétricos em KCl 0,1 mol L⁻¹ nas mesmas condições de eletrodeposição do AP. Os voltamogramas apresentados na FIGURA 41a mostram que o primeiro sinal referente às espécies de ferro ocorre após a varredura anódica, onde um pequeno sinal de redução irreversível é observado em 0,77 V, deslocando para 0,92 V ao longo dos ciclos. Isso indica que apesar de os NTCs possuírem ferro metálico, Fe₃O₄ e Fe₂O₃, apenas após a oxidação essas espécies são detectadas. Depois de três ciclos, o processo se torna mais evidente enquanto outros sinais aparecem. O primeiro processo de oxidação em ca. -0,15 V é um processo irreversível enquanto que um segundo conjunto de sinais ocorre em aproximadamente 0,30 V. A reversibilidade desse processo indica que as espécies de ferro liberadas podem estar adsorvidas nas paredes dos NTCs, o que promoveria a formação do AP diretamente sobre a parede dos NTCs. Os espectros UV-Vis da solução de KCl antes e depois das VCs mostram um incremento na absorbância próximo de 290 nm, que corresponde à absorbância do Fe³⁺ em solução.^[235] A absorbância nesse

comprimento de onda foi monitorado ao longo dos ciclos voltamétricos (FIGURA 41c), apresentando um perfil crescente que indica o aparecimento de espécies de ferro em solução. Os perfis da carga do processo redox entre 0,77 e 0,92V e da absorbância em 290 nm seguem aproximadamente o mesmo comportamento (FIGURA 41c), indicando que de fato os sinais referem-se à presença das espécies de ferro. Quando o mesmo experimento é realizado em uma solução aquosa contendo KCl e $K_3[Fe(CN)_6]$ (condição de eletrodeposição do AP), o comportamento contrário ocorre (FIGURA 41d). Esses dados mostram que as espécies de ferro são promovidas para fora dos NTCs como Fe^{3+} , e que na presença de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ambas são consumidas para a formação do AP, confirmando o papel fundamental das espécies presentes nas cavidades dos NTC-Fe no processo de eletrossíntese do AP.

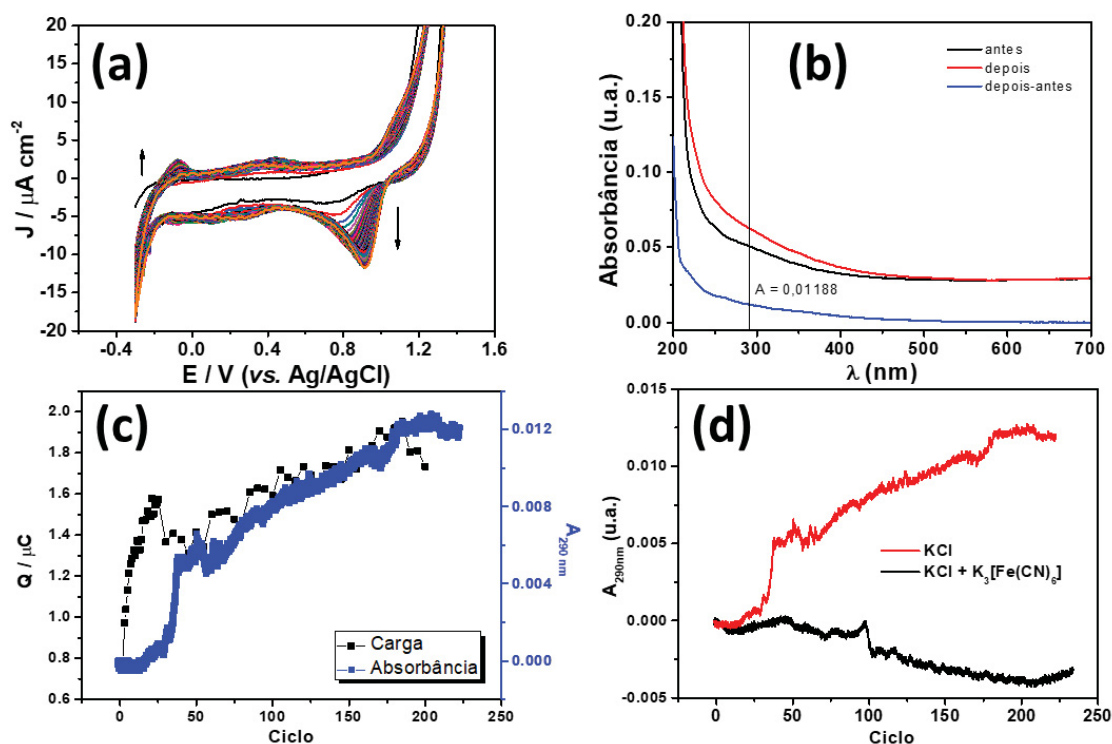


FIGURA 41 - (a) Voltamogramas cíclicos do filme NFe em uma solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl. Vel. varredura: 50 mV s^{-1} . (b) Espectros UV-Vis da solução aquosa antes e depois das voltametrias apresentadas em (a). (c) Carga do pico de redução do ferro (ca. 0,77 a 0,91 V) obtidos de (a) e absorbância em 290 nm da solução de KCl em função do número de ciclos. (d) Absorbância em 290 nm de uma solução aquosa de KCl (vermelho) e KCl+ $K_3[Fe(CN)_6]$ (preto) em função do número de ciclos voltamétricos de um filme NFe.

A eletrodeposição do AP sobre os NTCs foi realizada através de voltametria cíclica em diferentes concentrações de $K_3[Fe(CN)_6]$ em solução. A FIGURA 42 apresenta voltamogramas selecionados de cada concentração. Em todos é possível observar os dois processos redox característicos do AP provenientes dos dois centros metálicos, atribuídos de acordo com as equações (5) e (6) (página 74).^[219] Nesse caso, o primeiro processo em $E_{1/2} \approx 0.196 \text{ V}$ é uma combinação do processo $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ em solução e a

transição entre o AP e BP. A deposição do AP sobre os filmes leva a um aumento da contribuição do BP/AP para o processo, deslocando o $E_{1/2}$ de 0,215 V (característico do par ferro/ferricianeto) para menores potenciais, até estabilizar em cerca de 0,196 V, característico do BP/AP. O segundo processo em $E_{1/2} = 0,824$ V não existe nos primeiros ciclos e surge devido à formação do AP. Em todos os filmes, a separação dos picos aumenta em ambos os processos ao longo dos ciclos, indicando uma diminuição na condutividade dos filmes pela deposição do AP sobre os NTCs.

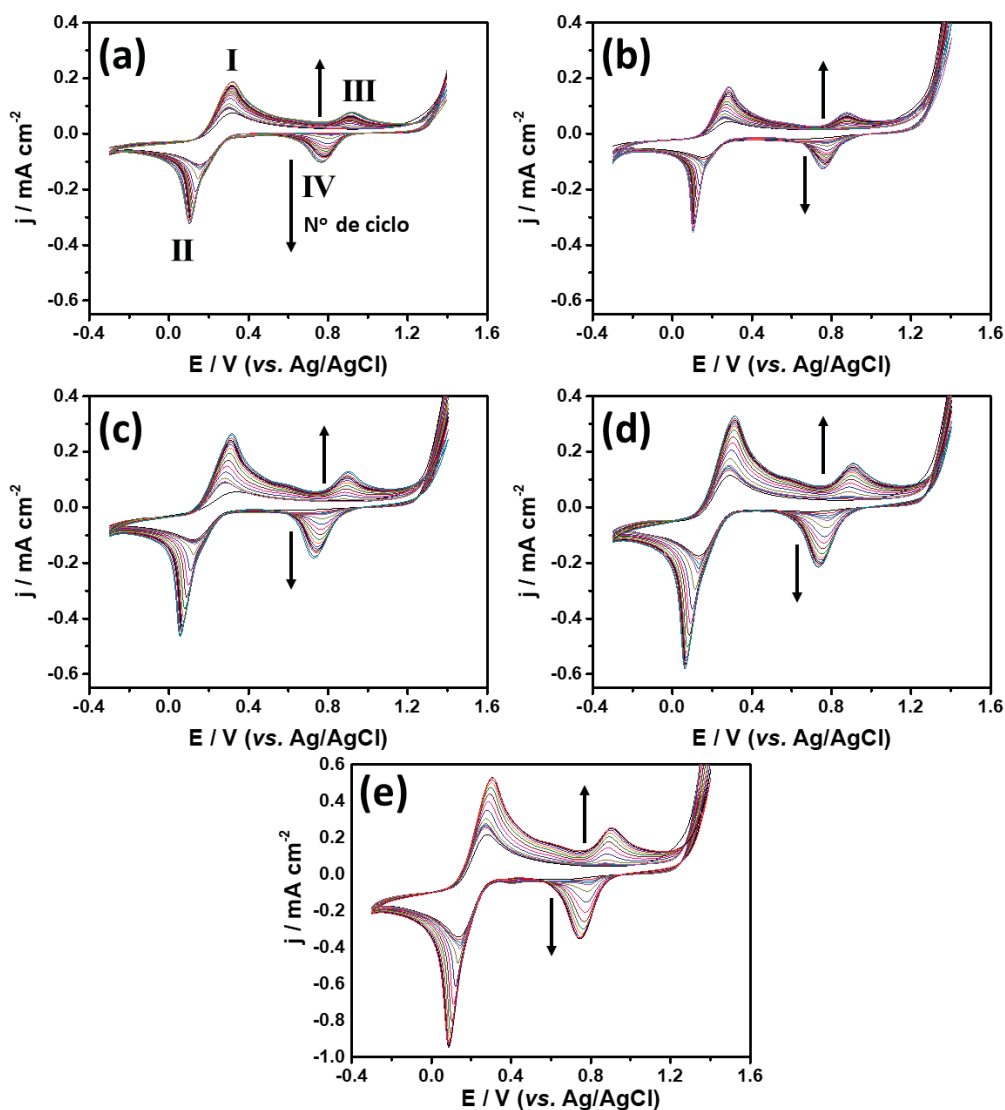


FIGURA 42 – Voltamogramas cíclicos de filmes NFe em solução aquosa pH 7 de KCl 0,1 mol L⁻¹ e K₃[Fe(CN)₆] (a) 0,10, (b) 0,25, (c) 0,50, (d) 0,75 e (e) 1,0 mmol L⁻¹. Vel. varredura: 50 mV s⁻¹, total de 200 ciclos.

Além disso, a separação dos picos é muito maior que 59 mV. Uma análise da densidade de corrente (FIGURA 43) mostra que a razão I_{pa}/I_{pc} é menor que 1 e que essa razão aumenta com a concentração de ferricianeto, efeito oposto de um processo controlado

por transferência de massa. Isso pode estar associado a um efeito do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ na taxa de nucleação e/ou processos secundários necessários para a formação do AP, como a saída do ferro dos NTCs, transferência de elétrons e complexação.

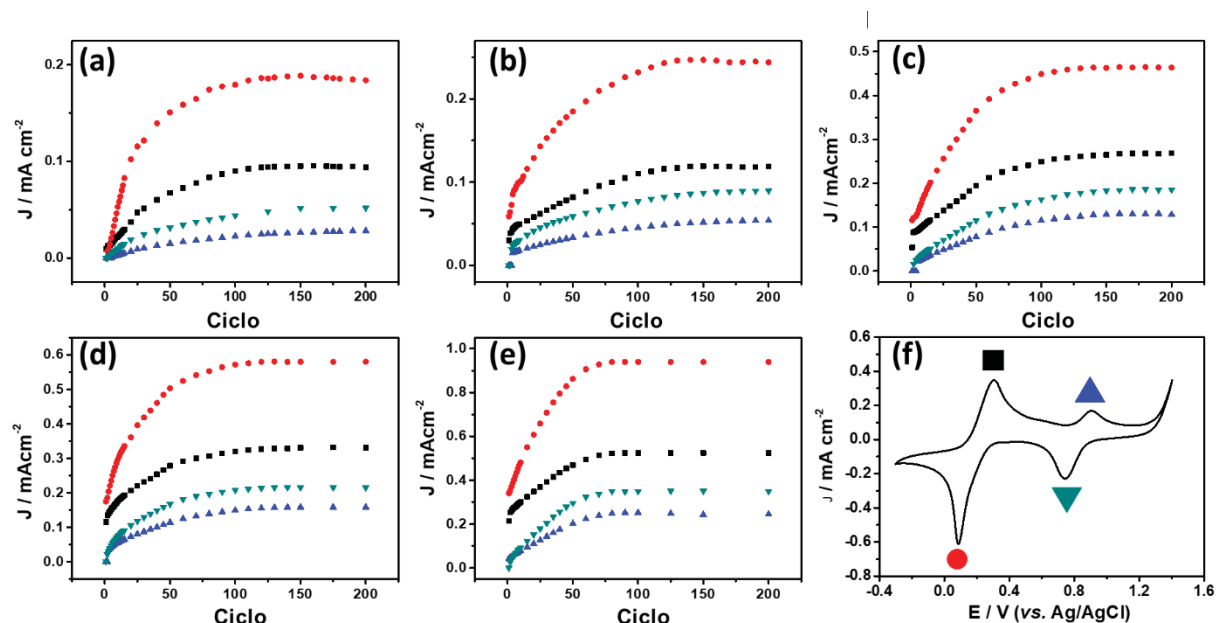


FIGURA 43 – Densidade de corrente vs. ciclo dos processos redox de eletrodeposição do AP sobre filmes de NTC. Concentração do $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (mmol L^{-1}): (a) 0,10, (b) 0,25, (c) 0,50, (d) 0,75 e (e) 1,0. (f) voltamograma representativo identificando cada processo: I – oxidação BP/AP (preto), II – redução AP/BP (vermelho), III – oxidação AP/VB (azul) e IV – redução VB/AP (verde).

O crescimento do AP foi acompanhado por espectroscopia UV-Vis com medidas de espectroeletroquímica *in situ*, monitorando a absorção típica deste material entre 650 e 700 nm. Nessa região, não há interferência de absorção dos NTCs, do substrato do ITO ou do eletrólito. A eletrodeposição foi monitorada por dois métodos diferentes. No método 1, a transmitância em 680 nm foi medida continuamente ao longo dos ciclos de eletrodeposição. No método 2, espectros completos foram coletados entre os ciclos.

A FIGURA 44 apresenta as curvas obtidas no método 1. Durante a varredura anódica na eletrodeposição, o BP oxida a AP e então a VB. Na varredura reversa, os processos contrários ocorrem. Desse modo, a forma do AP ocorre duas vezes em um ciclo voltamétrico (FIGURA 44a). Devido aos diferentes espectros de absorção que cada forma apresenta, as transições influenciam a transmitância em 680 nm (FIGURA 44b). O detalhe da curva de $T_{680\text{nm}}$ vs. tempo (FIGURA 44c) mostra as mudanças decorrentes dos processos redox. Em potenciais catódicos, a forma reduzida e incolor do AP (BP) não absorve em 680 nm, aumentando a transmitância. A oxidação do BP a AP é seguida de um rápido decaimento na transmitância, que novamente aumenta quando o AP é oxidado a VB, com máximo de absorção em 750 nm. A larga absorção do VB abrange a região de 680 nm, fazendo com que a transmitância nesse estado não seja tão alta quanto a do BP.

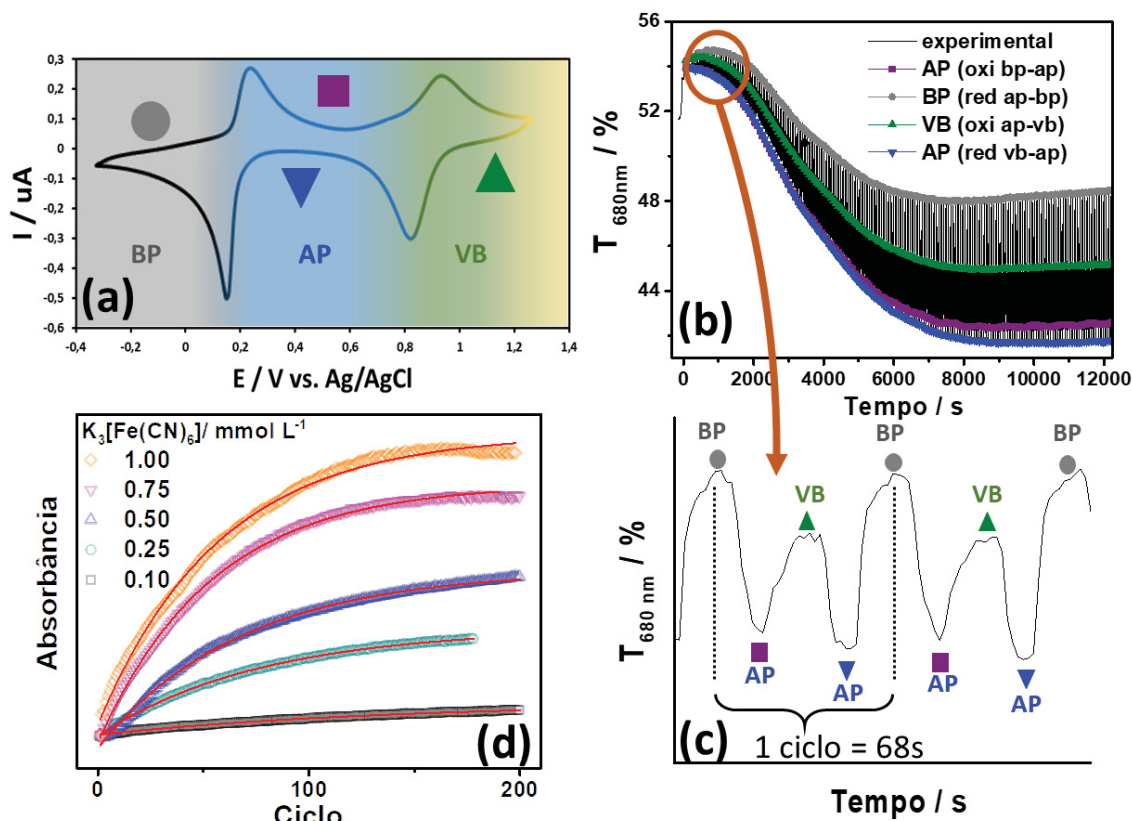


FIGURA 44 – (a) voltamograma cíclico indicando as transições de cores do AP e as respectivas regiões dos perfis de transmitância a 680 nm (T_{680nm}). (b) Transiente da transmitância em 680 nm adquirido pelo método 1 com as curvas obtidas nos máximos e mínimos de cada ciclo. (c) Aproximação da curva em (b), mostrando as variações de transmitância ao longo de um ciclo voltamétrico devido às transições do AP. (d) Curvas de absorbância do método 1 nas diferentes concentrações de $K_3[Fe(CN)_6]$ para a transição $VB \rightarrow AP$. As curvas em vermelho correspondem aos ajustes com a equação (10).

Ao longo da eletrodeposição, a T_{680nm} diminui pelo crescimento do AP sobre o filme. A constante variação de potencial e rápida velocidade de varredura das voltametrias cíclicas não permite uma completa estabilização da absorção, evidenciado pela ausência de platôs definidos, apesar das transmitâncias quase atingirem valores estáveis. No entanto foi possível obter curvas de T_{680nm} vs. tempo após a correção da linha base a partir do sinal T_{BP} . Uma vez que a transmitância do BP diminui ao longo da eletrodeposição (curva cinza na FIGURA 44b), apesar da sua transparência. Trabalhos prévios mostram que a absorbância do estado BP não depende da quantidade de AP depositada, com valores próximos à linha base (absorbância do NTC).^[70] Desse modo a variação da transmitância do BP foi subtraída das curvas obtidas. A FIGURA 44d mostra os perfis cinéticos do crescimento do AP a partir do processo $VB \rightarrow AP$, dado em variação de absorbância ao longo dos ciclos (i.e. tempo), para as diferentes concentrações de $K_3[Fe(CN)_6]$. Essa transição foi escolhida por apresentar maior absorbância, sendo mais fiel a concentração de AP eletrodepositado, além

de possibilitar melhor comparação com o método 2. Os ajustes e considerações cinéticas serão discutidas a seguir, em conjunto com o método 2.

No método 2, espectros foram adquiridos entre os ciclos voltamétricos. Na FIGURA 45 estão apresentados os espectros para as diferentes concentrações de $K_3[Fe(CN)_6]$.

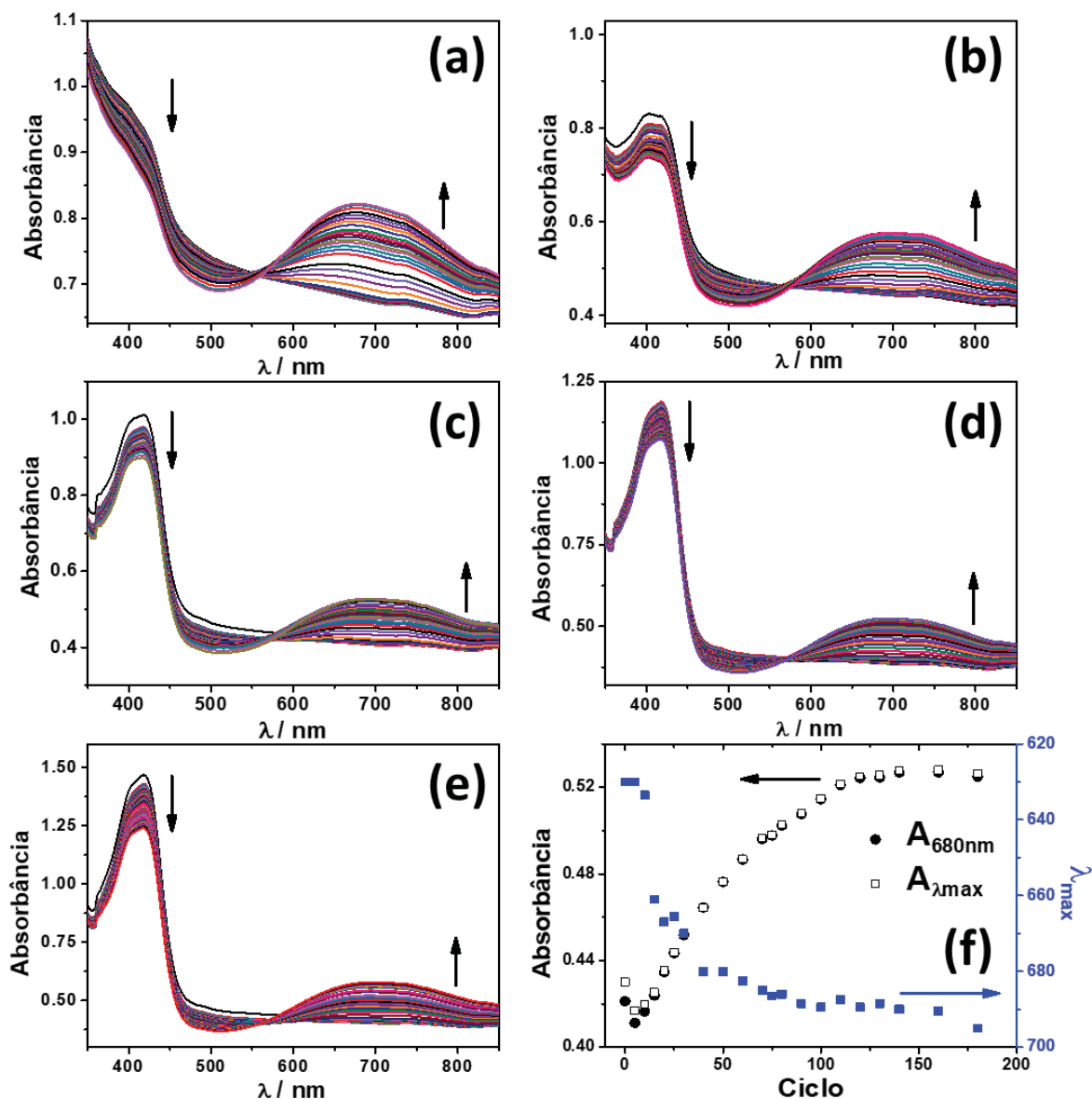


FIGURA 45 – Espectros UV-Vis adquiridos entre ciclos voltamétricos de filmes NFe em solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹ e $K_3[Fe(CN)_6]$ (a) 0,10, (b) 0,25, (c) 0,50, (d) 0,75 e (e) 1,0 mmol L⁻¹. (f) Comprimento de onda da absorbância máxima da banda do AP (azul) e perfil da absorbância em 680 nm (círculo preto) e no comprimento de onda com o máximo de absorbância (quadrado vazio) vs. ciclo.

Uma banda intensa na região do AP surge e cresce durante os ciclos, para todas as concentrações. O máximo de absorção desloca nos primeiros ciclos e então estabiliza em torno de $\lambda \approx 680$ nm, com pequenas variações após 80 ciclos. Esse deslocamento sugere um efeito de dopagem devido à transferência de carga dos NTCs para o AP, fortalecendo a retrodoação π durante o crescimento do AP sobre as paredes dos NTCs. A FIGURA 45f

mostra a absorbância máxima em função do número de ciclos, comparada à absorbância em 680 nm. É evidente que o perfil se mantém essencialmente o mesmo até os últimos ciclos. Dessa maneira, a absorbância em 680 nm foi empregada para avaliar a variação de absorbância em função do número de ciclos, o mesmo comprimento de onda utilizado no método 1. O $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ tem uma banda definida em 419 nm, discutida anteriormente, que diminui ao longo da eletrodeposição do AP devido ao seu consumo. A combinação dos processos de crescimento do AP e consumo do ferricianeto gera um ponto isobéstico em torno de 570,5 nm. Entretanto, é possível observar que ocorre uma pequena variação na absorbância desse ponto durante os ciclos voltamétricos. De maneira similar ao método 1, alterações no sistema levam a um deslocamento da linha base. Outro fator que contribui para essa variação é o aparecimento da banda do AP em 380 nm, contribuindo na absorção dessa região e interferindo no ponto isobéstico. Após a correção, as curvas de absorbância vs. ciclos foram obtidas para esse método, conforme apresentado na FIGURA 46.

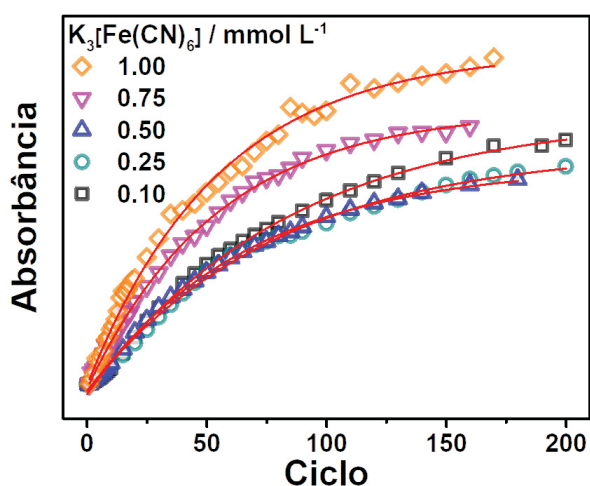
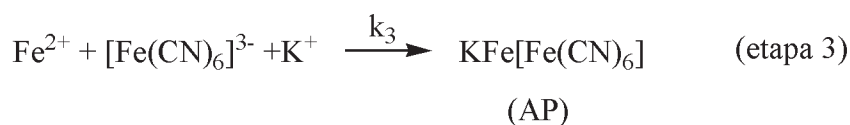
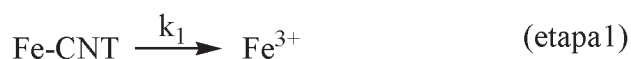


FIGURA 46 – Absorbância em 680 nm vs. número de ciclos em diferentes concentrações de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, obtidas pelo método 2. Curvas em vermelho correspondem aos ajustes com a equação (10).

Os perfis apresentados na FIGURA 44d e FIGURA 46 são característicos de um processo de cinética de primeira ordem. Considerando as etapas de crescimento e formação do compósito, deve-se notar que a quantidade de ferro disponível nos NTCs é bastante pequena. Tipicamente, NTC-Fe tratados com TFA (usados nesses experimentos) apresentam cerca de 20% em massa de ferro. Os filmes NFe possuem uma massa média de $14 \mu\text{g cm}^{-2}$, levando a uma massa total de ferro de aproximadamente $2,8 \mu\text{g cm}^{-2}$ disponível no interior dos NTCs. Entretanto, apenas uma pequena quantidade dessa massa é removida para fora dos NTCs, tornando a quantidade nominal de ferro disponível para reagir ainda menor.

Considerando o mecanismo de eletrodeposição do AP, descreve-se que a forma preferencialmente formada é o AP ao invés do BP ou VB. [203, 236] Nessa rota, já foi verificado que as espécies de ferro precisam estar disponíveis para formar o AP e que sua saída ocorre através de sobrepotenciais anódicos, como Fe^{3+} . Desse modo, é mais provável que o AP seja formado na varredura catódica, quando o Fe^{3+} que foi para a solução é reduzido a Fe^{2+} , reagindo com $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Uma vez que a velocidade de varredura é constante em todos os experimentos, a saída e disponibilidade do ferro é a mesma em todas as concentrações de ferricianeto. As etapas para produzir o AP a partir das espécies de ferro dos NTCs podem ser descritas de acordo com o esquema abaixo. Primeiramente, as espécies de ferro precisam sair dos NTCs através de potenciais anódicos, como discutido anteriormente (etapa 1). As espécies são então reduzidas (etapa 2) e imediatamente reagem com o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ para formar o AP (etapa 3):



Ambas as etapas 1 e 2 são dependentes do potencial aplicado, entretanto a etapa 1 também depende da difusão das espécies de ferro para fora dos NTCs. Uma vez que a varredura é contínua em rápidas velocidades de varredura, pode-se considerar que $k_2 \gg k_1$ e k_3 . Além disso, uma vez que o Fe^{2+} é produzido, ele rapidamente reage com o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ para formar o AP, desse modo espera-se que $k_3 \gg k_1$. Dessa forma, a aproximação do estado estacionário pode ser aplicada para Fe^{3+} e Fe^{2+} . Desenvolvendo as equações cinéticas pelas etapas descritas, a formação do AP é dada pela equação (7), onde o K^+ não é apresentado visto que atua apenas no balanço de carga e está presente em excesso. A aproximação do estado estacionário leva à equação (8), para a concentração de Fe^{2+} , onde $[\text{Fe-NTC}]_0$ é a concentração inicial de ferro dentro dos NTCs. A substituição da equação (8) na equação (7) e posterior integração resulta na equação (9), evidenciando que a formação do AP depende da fonte das espécies de ferro. A equação (9) é típica de primeira ordem para formação de produto, que pode ser dada em função da absorbância A, como na equação (10), onde A_0 e A_f são a absorbância inicial e final, respectivamente.

$$v = \frac{d[\text{AP}]}{dt} = k_3 [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \quad (7)$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{k_1[\text{Fe-NTC}]_0 e^{-k_1 t}}{k_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]} \quad (8)$$

$$[\text{AP}] = [\text{Fe-NTC}]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

$$A = (A_f - A_0)(1 - e^{-k_1 t}) + A_0 \quad (10)$$

Apesar da complexidade do sistema e diferentes caminhos para o crescimento do AP, a velocidade de crescimento está condicionada à fonte das espécies de ferro. A formação do AP é dependente da quantidade de NTC ou da concentração de Fe^{2+} , o que é essencialmente a mesma coisa visto que são os NTCs que fornecem as espécies de ferro e consequentemente determinam a quantidade das mesmas. Para verificar o mecanismo proposto, as curvas obtidas pelos experimentos de espectroeletrólise UV-Vis (FIGURA 44d e FIGURA 46) foram ajustadas com a equação (10). Os ajustes na FIGURA 44d e FIGURA 46 mostram uma boa correlação com os dados experimentais para as duas metodologias adotadas. As constantes de velocidade estão apresentadas na FIGURA 47 e TABELA 3.

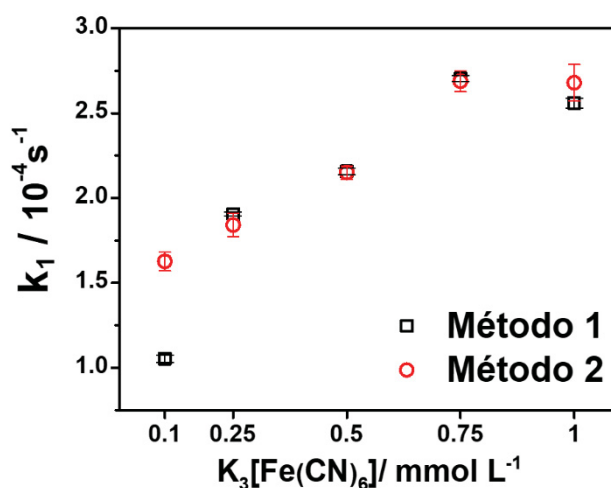


FIGURA 47 – Constantes cinéticas obtidas por ajustes de primeira ordem das curvas obtidas pelo método 1 (quadrado) e método 2 (círculo), em função da concentração de $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Apesar de metodologias de aquisição diferentes, as constantes dos dois métodos mostraram-se bastante similares. Entre 0,50 e 0,75 mmol L^{-1} ocorre uma estabilização da constante de velocidade, que permanece a mesma de 0,75 a 1,0 mmol L^{-1} . Nesse ponto, deve haver a saturação do sistema pela concentração inicial de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, onde o coeficiente de difusão deve ser suficientemente alto para superar o regime de controle por

transporte de massa, e a condição limitante para o crescimento do AP poderia então ser o processo de saída das espécies de ferro dos NTCs, que está restrito à velocidade de varredura da voltametria.

TABELA 3 – Constantes de velocidade de primeira ordem obtidas pelas medidas de espectroeletroquímica UV-Vis.

$K_3[Fe(CN)_6]$ / mmol L ⁻¹	Método 1		Método 2	
	k_1 / s ⁻¹	r^2	k_1 / s ⁻¹	r^2
0.10	$1.053 \times 10^{-4} \pm 2.20 \times 10^{-6}$	0.9971	$1.626 \times 10^{-4} \pm 5.44 \times 10^{-6}$	0.9981
0.25	$1.906 \times 10^{-4} \pm 1.21 \times 10^{-6}$	0.9995	$1.841 \times 10^{-4} \pm 6.81 \times 10^{-6}$	0.9970
0.50	$2.157 \times 10^{-4} \pm 2.03 \times 10^{-6}$	0.9982	$2.150 \times 10^{-4} \pm 3.97 \times 10^{-6}$	0.9994
0.75	$2.704 \times 10^{-4} \pm 1.84 \times 10^{-6}$	0.9989	$2.688 \times 10^{-4} \pm 6.18 \times 10^{-6}$	0.9986
1.00	$2.559 \times 10^{-4} \pm 3.04 \times 10^{-6}$	0.9966	$2.679 \times 10^{-4} \pm 1.08 \times 10^{-5}$	0.9954

O efeito da concentração do precursor em solução também foi avaliado pelos dados eletroquímicos, tanto pela carga quanto pela densidade de corrente dos picos dos processos redox. Quanto maior a concentração de $K_3[Fe(CN)_6]$ em solução, mais rápido é o crescimento da corrente e a estabilização do sinal. Isso é observado para todos os processos, quando comparando a densidade de corrente já apresentada na FIGURA 43. A FIGURA 48 apresenta todas as curvas relacionadas ao processo AP-VB, que possui um sinal claro da formação do AP, visto que o processo BP-AP se sobrepõe ao do eletrólito. A eletrodeposição de um sólido a partir de uma solução aquosa é um processo heterogêneo que ocorre principalmente por mecanismos de nucleação e crescimento. Diversas etapas como transporte de massa (difusão), esfera de solvatação e efeitos de adsorção podem ocorrer e determinar a formação do núcleo e seu posterior crescimento. A grande maioria de estudos cinéticos de eletrodeposição são relacionados à deposição de metais pela redução do eletrólito por cronoamperometria, o que permite o estudo de um único parâmetro de deposição, isso é, o potencial aplicado. No caso da voltametria cíclica, a constante variação no potencial aplicado desloca continuamente o equilíbrio e a taxa de transporte de elétrons no sistema. O modelo de Scharifker-Hills de nucleação instantânea e progressiva é amplamente empregado para eletrodeposições 2D e 3D por transientes de corrente (cronoamperometria).^[237] Esse modelo se baseia em processos controlados por transporte de massa em um potencial fixo, e possuem uma série de considerações, como eletrodos de superfícies homogeneamente lisas e a ausência de intermediários, subprodutos, processos redox secundários, entre outros, que não permite que seja estendido ao sistema deste trabalho.

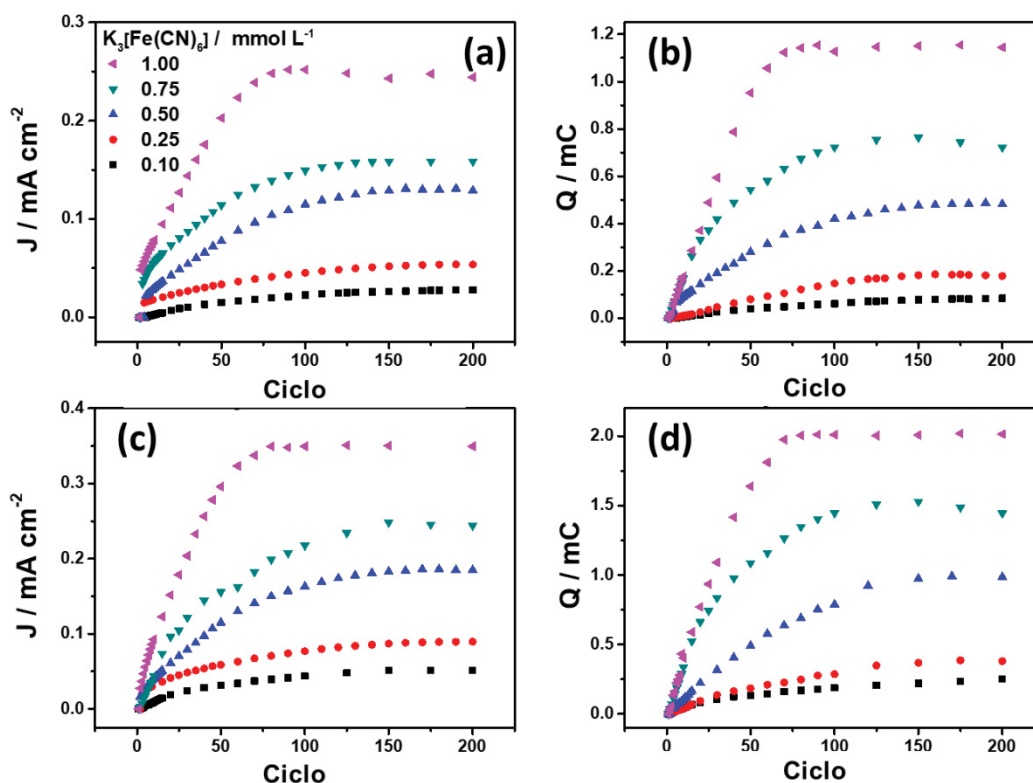


FIGURA 48 – Perfis de corrente (a,c) e carga (b,d) do processo de oxidação (a,b) e redução (c,d) da transição AP-VB vs. número de ciclo de filmes NFe em soluções aquosas de 0,1 mol L^{-1} KCl e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0,10 (preto), 0,25 (vermelho), 0,50 (azul), 0,75 (verde) e 1,0 (rosa) mmol L^{-1} .

De forma similar ao observado nos dados espectroscópicos, é possível ajustar os dados eletroquímicos (FIGURA 49a) para uma cinética de primeira ordem, considerando que a carga do pico (do processo AP-VB) é diretamente relacionado à concentração superficial de AP.^[210] A FIGURA 49 apresenta as curvas de carga do processo de redução $\text{VB} \rightarrow \text{AP}$ (o mesmo usado no método 1) com a variação de concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e os respectivos ajustes de primeira ordem. O mesmo foi realizado para as curvas de oxidação $\text{AP} \rightarrow \text{VB}$, uma vez que elas são equivalentes em respeito à concentração de AP. As constantes de velocidade obtidas pelos ajustes estão apresentadas FIGURA 49b. O perfil das constantes segue a mesma tendência observada nas constantes calculadas com os dados espectroscópicos, indicando que a concentração de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tem o mesmo efeito sobre as duas propriedades. Entretanto, é fundamental apontar a diferença com respeito aos dados espectroscópicos e eletroquímicos. Enquanto a absorbância é diretamente relacionada concentração, pela lei de Beer-Lambert, a carga (ou corrente) dos processos redox são relacionados com as espécies eletroquimicamente ativas na superfície do eletrodo, bem como da área ativa. Assim sendo, os dados eletroquímicos apresentam um desvio da quantidade absoluta de AP eletrodepositado, uma vez que defeitos estruturais podem prejudicar a atividade frente à intercalação de cátions necessária aos processos redox, enquanto a corrente é também limitada pela sobreposição das partículas em

crescimento, discutido a seguir na análise por MEV. Ainda assim, foi possível obter informações com relação ao mecanismo de crescimento a partir dos perfis dos dados de VC.

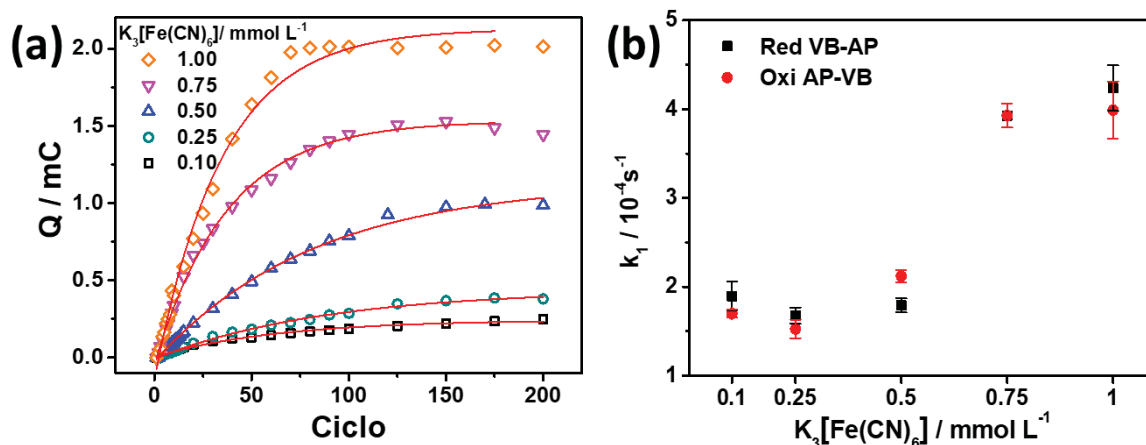


FIGURA 49 – (a) Carga do processo de redução VB-AP em diferentes concentrações de $K_3[Fe(CN)_6]$. Curvas em vermelho correspondem a ajustes utilizando a equação (10). (b) Constantes de velocidade de primeira ordem obtidas pelos ajustes das curvas de oxidação (vermelho) e redução (preto) do processo AP/VB em diferentes concentrações de $K_3[Fe(CN)_6]$.

Em um sistema controlado por difusão, o aumento da corrente deveria ser linearmente relacionado à concentração, a uma dada velocidade de varredura. Verifica-se que a carga e a corrente apresentam o mesmo perfil durante toda a eletrodeposição (FIGURA 50c). Uma vez que a carga tem uma relação direta com a concentração, a carga do processo AP/VB foi plotada em função da concentração de $K_3[Fe(CN)_6]$, conforme apresentado na FIGURA 50a. A correlação linear e o coeficiente angular das curvas do processo de redução VB-AP estão mostradas na FIGURA 50b. É interessante notar que ao mesmo tempo que o coeficiente angular cresce continuamente, até estabilizar em torno de 70 ciclos, o r^2 aproxima-se de 1 após 90 ciclos. A falta de linearidade entre a carga e concentração do eletrólito no início da eletrodeposição indica um processo secundário no sistema, que não depende (apenas) do coeficiente de difusão das espécies, em um sistema cinético de controle misto.^[238] Isto é, a etapa de nucleação ocorre, o que depende não apenas de aspectos termodinâmicos de estabilização energética do núcleo, mas também da disponibilidade das espécies de ferro dos NTCs. Nos primeiros 10 ciclos, o coeficiente angular da carga vs. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ é mínimo. Isso significa que o processo inicial de nucleação depende principalmente da etapa de saída do ferro para fora dos NTCs. Uma vez que os primeiros núcleos são formados, o efeito da concentração de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ é visível, visto que o coeficiente angular aumenta significativamente, onde um maior coeficiente de difusão promove a velocidade de crescimento do AP. Ainda assim, a linearidade da resposta

eletroquímica em relação à concentração do eletrólito é atingida apenas após vários (cerca de 90) ciclos voltamétricos. Isso indica que a etapa de nucleação é contínua e concomitante ao processo de crescimento, de forma similar ao mecanismo de nucleação progressiva em deposições cronoamperométricas, o que também vai de encontro aos perfis de sinal vs. tempo que não apresentam a etapa de indução. Atingir a linearidade demonstra um processo puramente controlado por transporte de massa (difusão), ou pelo menos como maior contribuição da resposta.^[239]

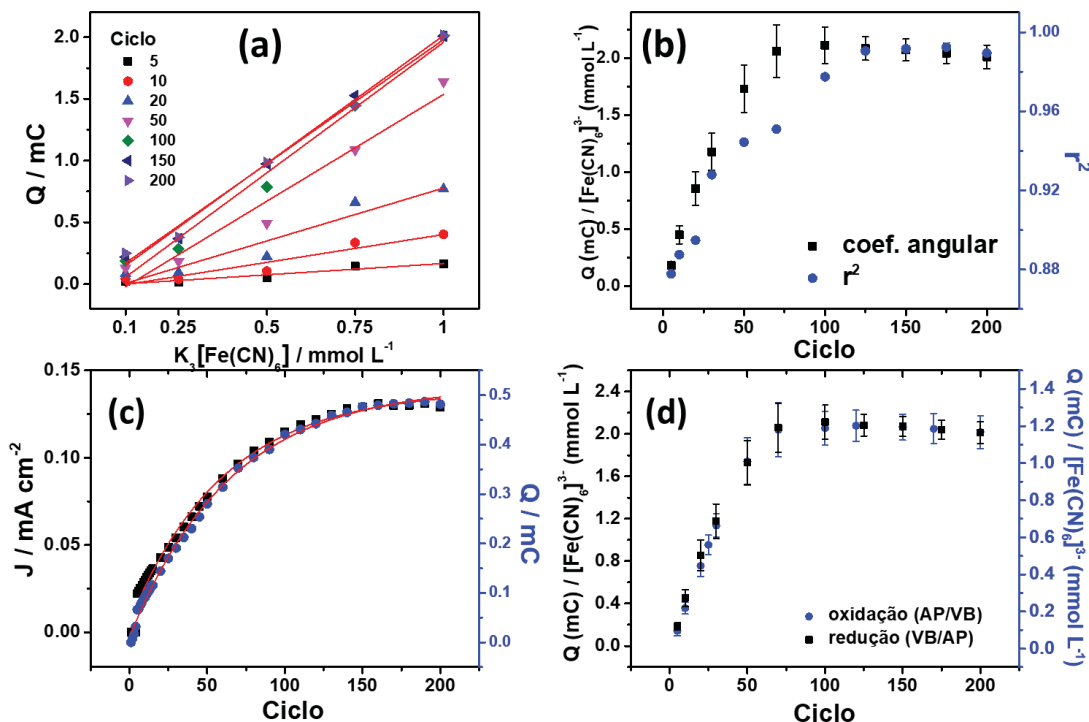


FIGURA 50 – (a) Carga do processo de redução AP-VB em função da concentração de $K_3[Fe(CN)_6]$ em diferentes ciclos. (b) Coeficiente angular (preto) e correlação linear (azul) para os ajustes lineares das curvas em (a). (c) Comparação dos perfis de corrente (preto) e carga (azul) do processo de redução VB-AP vs. ciclo. A curva vermelha corresponde ao ajuste de primeira ordem. (d) Coeficiente angular da carga de redução (preto) e oxidação (azul) do processo AP/VB em função da concentração de $K_3[Fe(CN)_6]$ para diferentes ciclos.

Além dos dados de espectroeletroquímica, o crescimento do AP também foi caracterizado por medidas *ex situ* de espectroscopia Raman e MEV. A FIGURA 51a apresenta os espectros adquiridos para filmes modificados com diferentes números de ciclos em uma concentração de $K_3[Fe(CN)_6]$ de $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$. Antes da modificação, são observadas as bandas características dos NTCs, as já discutidas bandas D (1334 cm^{-1}), G (1584 cm^{-1}) e D' (1620 cm^{-1}) além da banda 2D em 2663 cm^{-1} . A banda 2D também conhecida por G' surge do acoplamento de modos de carbono sp^2 em um arranjo 3D, estando relacionada também ao número de paredes dos NTCs.^[192-194] Depois da eletrodeposição, ocorrem as bandas referentes ao estiramento ciano entre 2000 e 2200 cm^{-1}

e um segundo grupo de bandas abaixo de 700 cm^{-1} , atribuídos a modos Fe-CN, Fe-C e Fe-N.^[240] Apesar dessas bandas serem melhor observadas após 10 ciclos, existem algumas alterações espectrais que sugerem modificação dos tubos desde o segundo ciclo. Como previamente discutido, a deposição do AP sobre as paredes dos NTCs aumenta o grau de defeito dos mesmos, efeito medido pelas relações I_D/I_G . Observou-se um aumento das razões I_D/I_G e I_{CN}/I_G ao longo da eletrodeposição (FIGURA 51b), indicando a modificação dos NTCs pelo AP, de maneira análoga à já observada e discutida no sistema da síntese eletroquímica direta na interface L/L em um sistema de 4 eletrodos. O motivo da queda inicial observada nos primeiros ciclos não é claro, porém pode estar associada a algum efeito do potencial aplicado sobre os filmes de NTCs. Um comportamento similar é observado nos espectros UV-Vis ao longo dos ciclos (FIGURA 45) bem como na curva de transmitância pelo tempo (FIGURA 44), onde ocorre uma queda inicial da absorbância (o filme fica mais claro) assim que o eletrodo é polarizado. Depois dos ciclos iniciais, há uma estabilização na razão relacionada aos defeitos, enquanto que a razão I_{CN}/I_G continua a crescer. Isso indica que mesmo que mais AP seja formado, ele pode não estar diretamente aderido às paredes dos NTCs, sugerindo uma etapa de crescimento dos núcleos inicialmente já formados. Isso corrobora com os dados eletroquímicos e espectroscópicos, onde a corrente/carga começa a estabilizar devido a uma área ativa estável, enquanto que a absorção em 680 nm continua a aumentar.

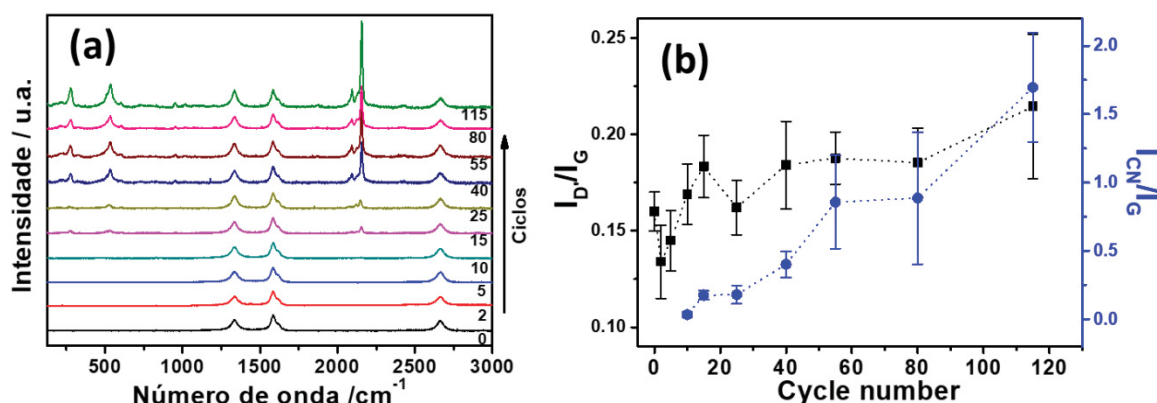


FIGURA 51 - (a) Espectros Raman de filmes NFe modificados com diferentes números de ciclos em uma solução aquosa $0,1\text{ mol L}^{-1}$ KCl e $0,5\text{ mmol L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. (b) Razões I_D/I_G (preto) e I_{CN}/I_G (azul) em função do número de ciclo. Tracejado para guiar o perfil, não um ajuste.

O crescimento do AP também foi acompanhado por imagens de MEV, modificando filmes NFe com diferentes números de ciclo em uma solução $0,1\text{ mol L}^{-1}$ KCl e $0,50\text{ mmol L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, conforme mostrado na FIGURA 52.

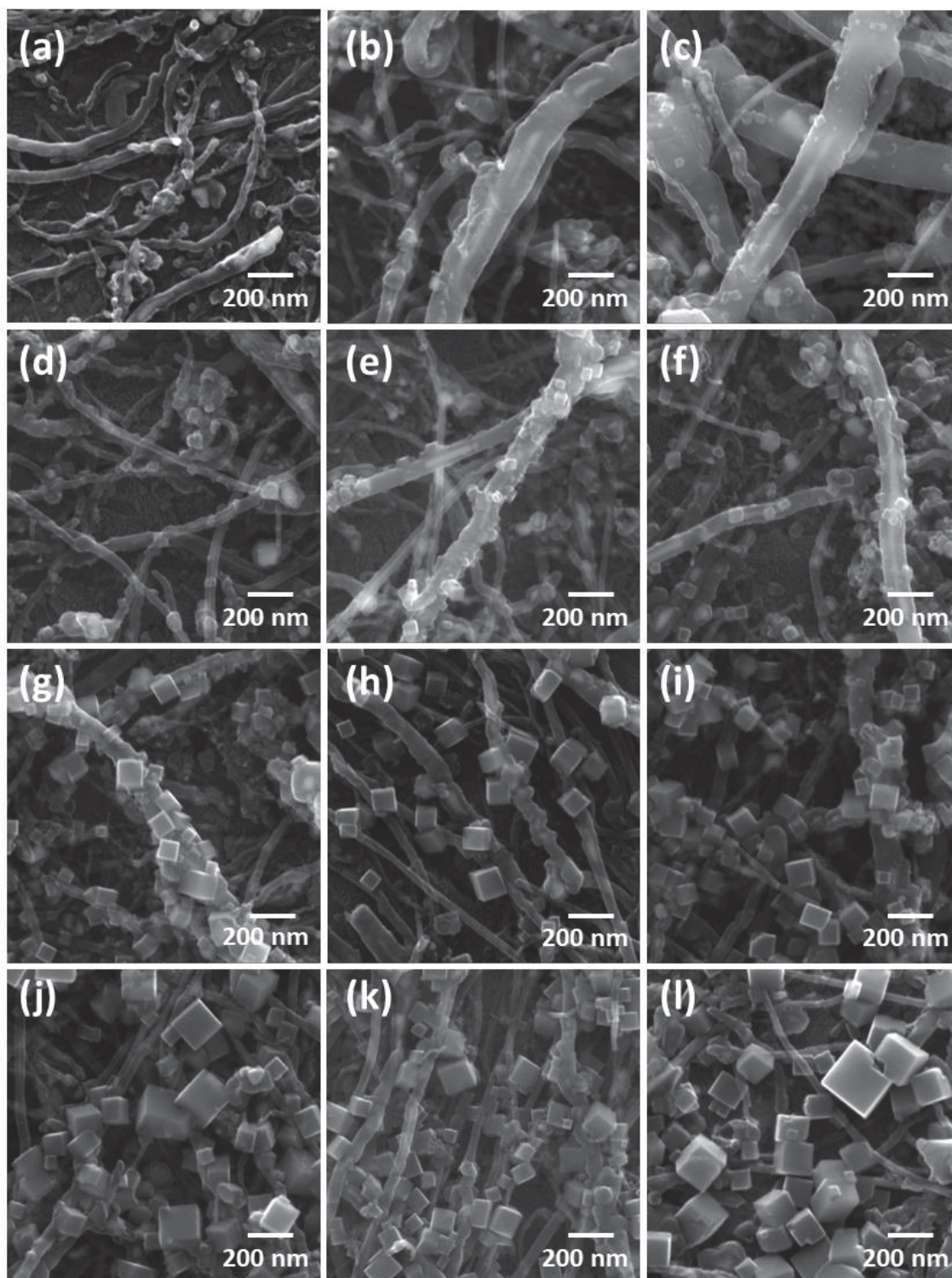


FIGURA 52 – Imagens de MEV de um filme NFe antes (a) e depois de (b) 2, (c) 5, (d) 10, (e) 15, (f) 25, (g) 40, (h) 55, (i) 80, (j) 115, (k) 150 e (l) 200 ciclos em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ e $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Após apenas 5 ciclos voltamétricos, surgem diversos pequenos cubos espalhados pelas paredes dos NTCs. Os cubos continuam a crescer ao longo dos ciclos, ao mesmo tempo que novos cubos aparecem, evidenciado pela variação e diferenças nos tamanhos

dos cubos na sequência de imagens. Depois de vários ciclos (> 80), os cubos de AP começam a se sobrepor, perdendo contato com os NTCs. A morfologia observada corresponde ao mecanismo de nucleação e crescimento progressivo descrito para eletrodeposição cronoamperométrica, corroborando os dados discutidos anteriormente.

Para melhor avaliar a formação do AP por MEV, o tamanho dos cubos foi medido para uma distribuição de tamanho de partícula (FIGURA 53).

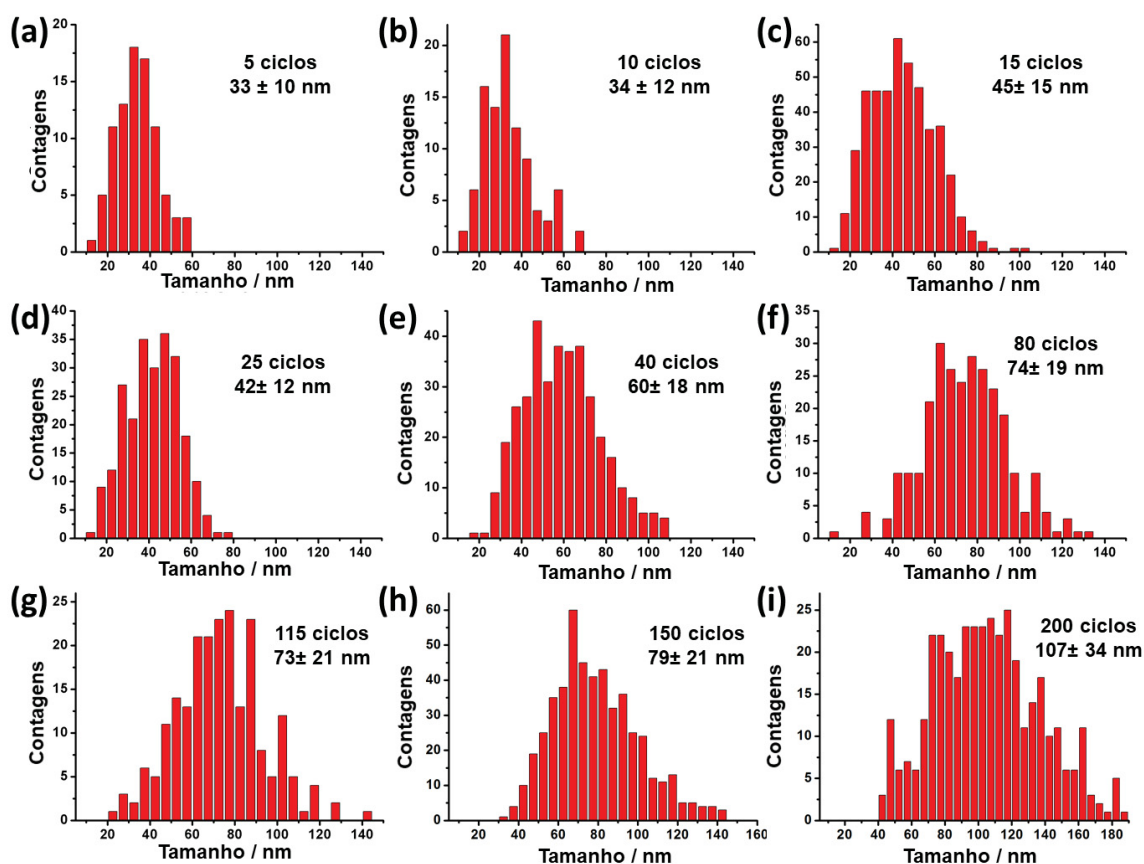


FIGURA 53 – Histogramas de tamanho do cubo de AP obtidos pelas imagens de MEV de um filme NFe depois de (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 25, (e) 40, (f) 80, (g) 115, (h) 150 e (i) 200 ciclos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

O tamanho médio dos cubos de AP aumenta com o número de ciclos, como esperado, assim como a largura do histograma, como uma consequência ao processo contínuo de nucleação e crescimento. Depois de 200 ciclos, o desvio padrão do tamanho de partícula é bastante elevado, que mostrou também ser dependente da concentração de ferricianeto de potássio (FIGURA 54a). Quando os dados são plotados em função do número de ciclos (FIGURA 54b), é evidente que há um rápido crescimento do AP nos primeiros 80 ciclos e uma posterior estabilização, similar ao perfil observado nas outras técnicas. O recobrimento dos NTCs pelo AP também foi avaliado pela razão da área de AP sobre a área de NTC ($A_{\text{AP}}/A_{\text{NTC}}$), FIGURA 54c. Essa medida pôde ser feita apenas até 80 ciclos, pois após isso a sobreposição dos cubos e a grande área dos cubos não aderida aos NTCs impede uma medida correta. Do mesmo modo, o perfil de recobrimento seguiu a

tendência de um crescimento exponencial nos primeiros 80 ciclos. O perfil de tamanho de partícula foi ajustado para uma cinética de primeira ordem, com um $k_1 = 1,73 \text{ s}^{-1}$, mais uma vez demonstrando que o crescimento do AP deve seguir o mecanismo proposto.

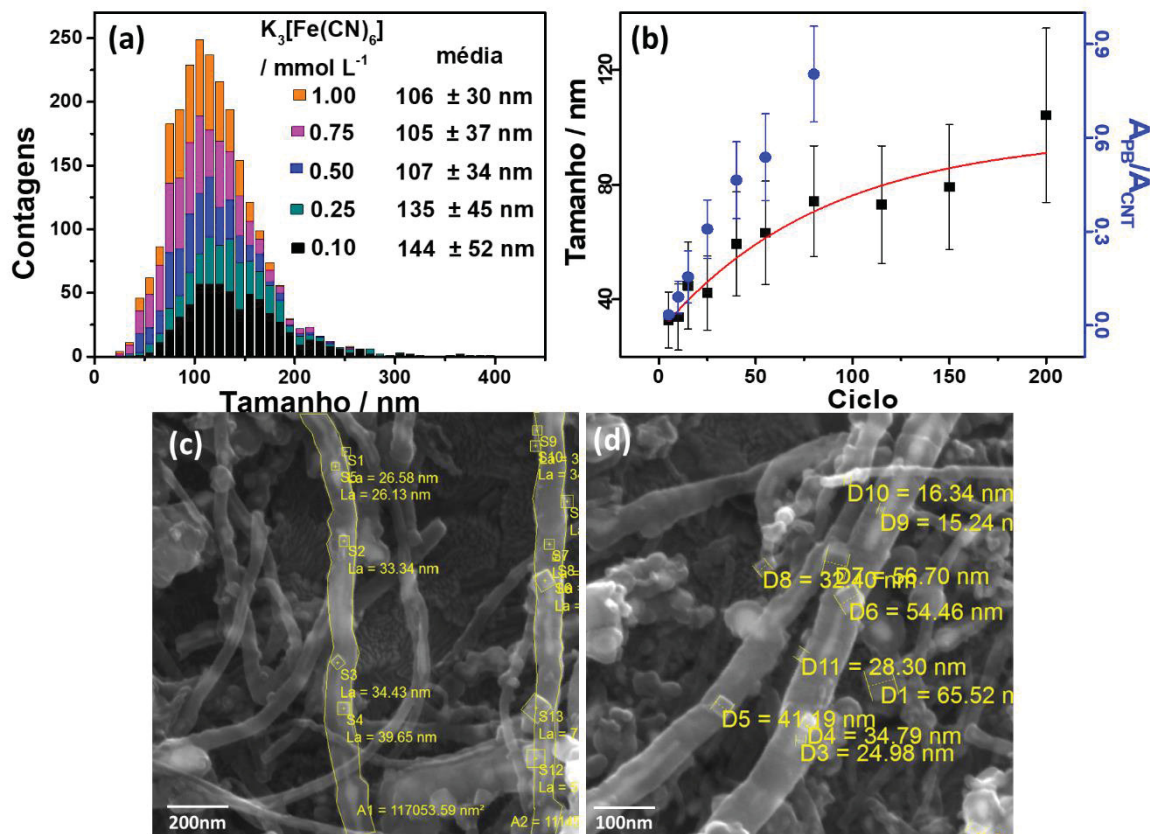


FIGURA 54 – (a) Distribuição de tamanho de cubos do AP após 200 ciclos voltamétricos em diferentes concentrações de $K_3[Fe(CN)_6]$. (b) Tamanho de cubo (preto) e recobrimento dos NTCs (azul) dado pela área de AP/área NTC, em função do número de ciclos de um filme NFe em 0,1 mol L⁻¹ KCl e $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,50 mmol L⁻¹. A curva vermelha corresponde ao ajuste utilizando a equação (10). (c,d) Imagem de MEV com as medidas de (c) área do AP e do NTC com 10 ciclos e (d) tamanho do AP com 15 ciclos.

Ambos os dados de espectroscopia Raman e MEV confirmam os resultados de espectroeletrólítica UV-Vis previamente discutidos. O perfil eletroquímico em relação à concentração de $K_3[Fe(CN)_6]$ indica uma nucleação contínua até cerca de 90 ciclos (FIGURA 50b), que foi observado pelas imagens de MEV e distribuição de tamanho, assim como o aumento no grau de defeitos, avaliado por Raman. Os cubos de AP continuam a crescer até 200 ciclos voltamétricos, observado pelo perfil de absorvância em 680 nm (FIGURA 44d e FIGURA 46a), tamanho de partícula e área de recobrimento por MEV (FIGURA 54) e a razão I_{CN}/I_{NTC} por Raman (FIGURA 51b). Entretanto, o crescimento prolongado não necessariamente ocorre sobre as paredes dos NTCs nem aumenta a área eletroativa, como demonstrado pela estabilização no grau de defeitos no Raman, perfis de corrente/carga e sobreposição e coalescência dos cubos por MEV. A nucleação está mais diretamente relacionada com a etapa de saída das espécies de ferro do interior dos NTCs, o que por sua

vez depende do potencial aplicado (ou, nesse caso, da velocidade de varredura). Entretanto, para se formar os núcleos de AP, os íons de ferro devem reagir com $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ na solução aquosa, fazendo com que a nucleação dependa também do coeficiente de difusão das espécies. Consequentemente, maiores concentrações de ferricianeto levam a um maior número de núcleos. Em algum ponto, a reação é limitada pela etapa de liberação do ferro e sua oxidação, que por sua vez é limitada pela velocidade de varredura. Em uma dada concentração de NTCs no filme e 50 mV s^{-1} , esse ponto é entre $0,50$ e $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$, onde a velocidade de reação com $0,75$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ é a mesma. O efeito da concentração no mecanismo proposto pode ser observado por claras diferenças nos perfis eletroquímicos e espectroscópicos. Isso também afeta a distribuição de tamanho das partículas após 200 ciclos, como observado na FIGURA 54a e FIGURA 55. Um maior número de núcleos é inicialmente formado com maiores concentrações de ferricianeto enquanto que a velocidade de saída do ferro é a mesma em todas as concentrações. Desse modo, a subsequente deposição do AP a partir de um maior número de núcleos leva a menores tamanhos de partícula e uma distribuição de tamanho mais estreita. Isso também explica como a síntese em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ apresenta maiores densidades de corrente em relação a $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$, apesar de ambas terem a mesma velocidade de reação, uma vez que o número de núcleos iniciais do AP determina a área eletroativa.

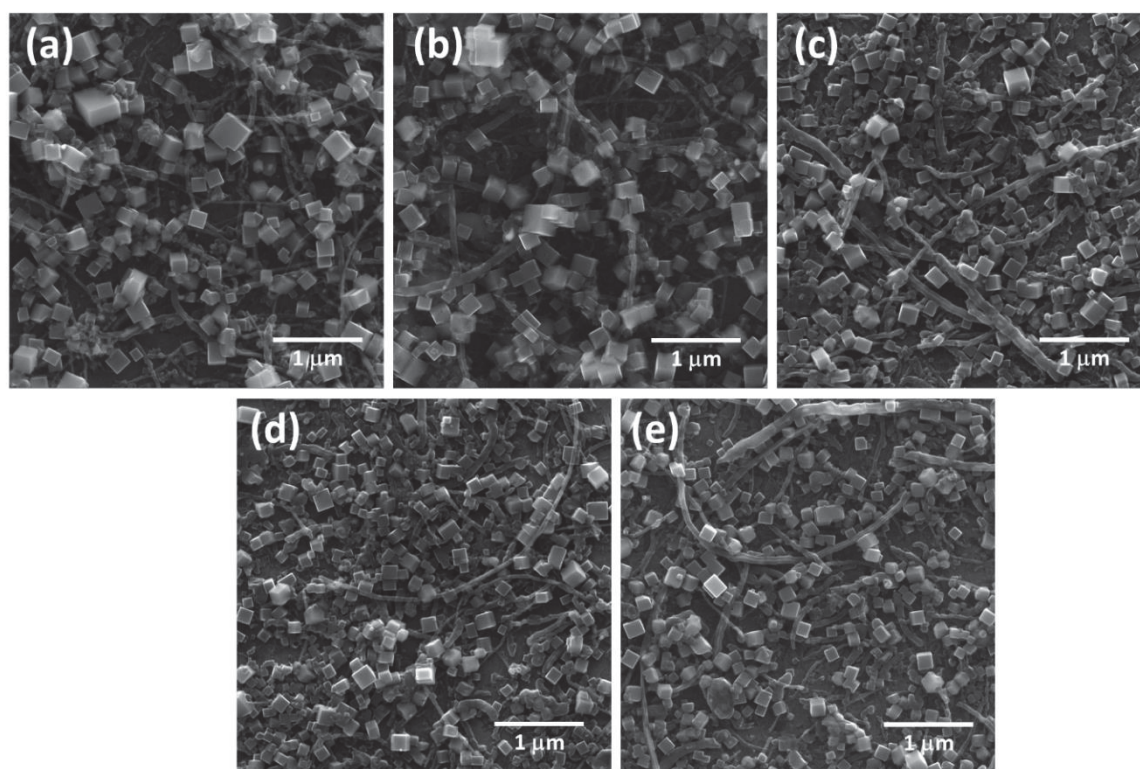


FIGURA 55 – Imagens de MEV de filmes NFe modificados com 200 ciclos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (a) $0,10$, (b) $0,25$, (c) $0,50$, (d) $0,75$ e (e) $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Baseado no que foi discutido até aqui, pode-se representar o mecanismo de eletrodeposição do AP sobre filmes de NTCs de acordo com o apresentado na FIGURA 56. Em uma quantidade fixa de NTCs e velocidade de varredura, maiores concentrações de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ levam a um aumento no número de núcleos formados, acompanhado de um aumento da resposta eletroquímica. A etapa de nucleação é progressiva, o que significa que ela é contínua ao longo do processo de crescimento. Entretanto, após 80-90 ciclos, a etapa de crescimento é mais significativa levando à sobreposição dos cubos, prejudicando a interação com os NTCs bem como na resposta eletroquímica por massa de AP. Quando se considera aplicações em bateria, as características necessárias são alta estabilidade, alta área superficial e estruturas pouco defeituosas, que permitem uma alta taxa de intercalação de cátions por unidade estrutural, ou em termos de capacidade, maior intercalação por massa. Na metodologia adotada, o melhor compósito para tal aplicação deve ser aquele sintetizado com a maior concentração de ferricianeto, que leva a uma maior área superficial, porém modificado com não mais que 100 ciclos voltamétricos, o que garante maior estabilidade ao compósito pela interação do AP com os NTCs e uma razão de resposta eletroquímica/massa otimizada. Estudos posteriores sobre o mecanismo poderiam avaliar, por exemplo, o efeito da velocidade de varredura, que mudaria o regime misto de transporte de massa e saída do ferro, ou então o efeito do pH e concentração do NTC no eletrodo.

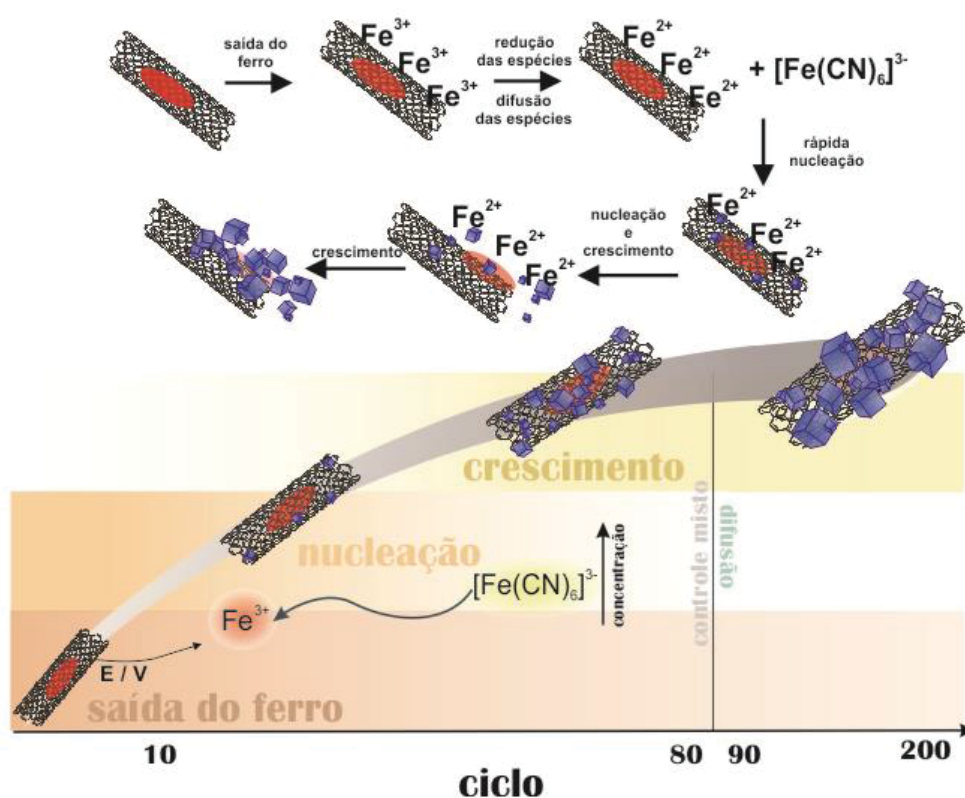


FIGURA 56 – Esquema do mecanismo de eletrodeposição do AP sobre filmes de NTCs preenchidos com ferro.

4.5. SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS NTC/(A)AP SOBRE ITO

Durante os processos redox dos centros metálicos dos HCMs, ocorre a intercalação de cátions que atuam na compensação de carga. Já é conhecido que o tamanho do cátion afeta o comportamento eletroquímico dos HCMs, uma vez que a sua difusão pela estrutura vai depender da compatibilidade com o tamanho dos sítios intersticiais.^[94, 241] Se os sítios não forem grandes o suficiente, a intercalação é lenta e em muitos casos irreversível, levando à perda de atividade eletroquímica dos materiais. Isso acontece porque durante a redução das espécies metálicas ocorrem pequenas expansões na estrutura, permitindo que cátions maiores sejam inseridos, entretanto durante a oxidação a deformação contrária ocorre, prendendo os íons nos sítios intersticiais.^[242, 243] Esses efeitos são observados para os cátions empregados durante a aplicação dos HCMs, entretanto já foi notado que cátions dos precursores de síntese também podem afetar a estrutura e a resposta eletroquímica dos HCMs^[61, 97, 244] A performance dos HCMs como eletrodo para bateria está diretamente relacionada com as características estruturais dos mesmos, sendo influenciada pelo parâmetro de cela, teor de água de coordenação, defeitos, entre outros. Considerando o objetivo de empregar os compósitos NTC/(A)AP como cátodo para baterias aquosas, foi avaliado o efeito da presença de três cátions durante a síntese dos HCMs (K^+ , Na^+ e Li^+), na morfologia, estrutura e propriedades dos filmes, e posteriormente correlacionado com a performance investigada nas curvas de CD.

Os compósitos NTC/(A)AP foram obtidos de acordo com as rotas previamente descritas e otimizadas (seção 3.5).^[166] Para se avaliar o efeito do cátion na síntese dos HCMs, soluções aquosas de KCl, NaCl ou LiCl 0,1 mol L⁻¹ foram usados como eletrólito de suporte. Essa concentração é significativamente superior à do cátion proveniente dos sais de hexacianometalatos, presentes em 0,1 ou 1,0 mmol L⁻¹, sendo negligenciáveis. Nas voltametrias de eletrodeposição de cada um dos compósitos (FIGURA 57) há uma clara diferença dos processos redox de acordo com o cátion empregado. Todas as voltametrias apresentam os processos do sal hexacianometalato ($K_3[Fe(CN)_6]$ e $K_4[Ru(CN)_6]$), assinalados como I e II sendo referentes às equações (11) e (12). Conforme o HCM ($A_xM_y[M'(CN)_6]_z$) vai sendo continuamente formado durante os ciclos, os processos referentes às espécies do complexo aparecem. Normalmente os HCMs apresentam dois pares redox, relativos a cada uma das espécies metálicas coordenada ao nitrogênio (M) ou ao carbono (M'). Quando o HCM é formado, as espécies metálicas fornecidas pelo preenchimento dos NTCs (M) se complexam ao nitrogênio dos ligantes cianos do sal em solução. A coordenação dos centros M dificulta a oxidação das espécies M', deslocando seus processos redox para maiores potenciais. Dessa maneira, a oxidação e redução do ferro no íon $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (I) desloca para o processo (ii) após a coordenação do segundo

centro metálico (equação 13). A diferença de deslocamento observada entre o AP e o CoHCFé é devida às diferentes espécies ligadas ao nitrogênio, que muda de ferro para cobalto. No caso do PR, o processo originalmente do íon $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ (II) desloca para potenciais ainda mais anódicos após a complexação, acima do processo de oxidação da água catalisado pelo rutênio.^[245, 246] Os processos referentes ao centro M (i e iii) ocorrem em potenciais menores uma vez que a coordenação pelo nitrogênio é mais fraca, tendo menor contribuição sobre a densidade eletrônica do metal (equações 13-15).

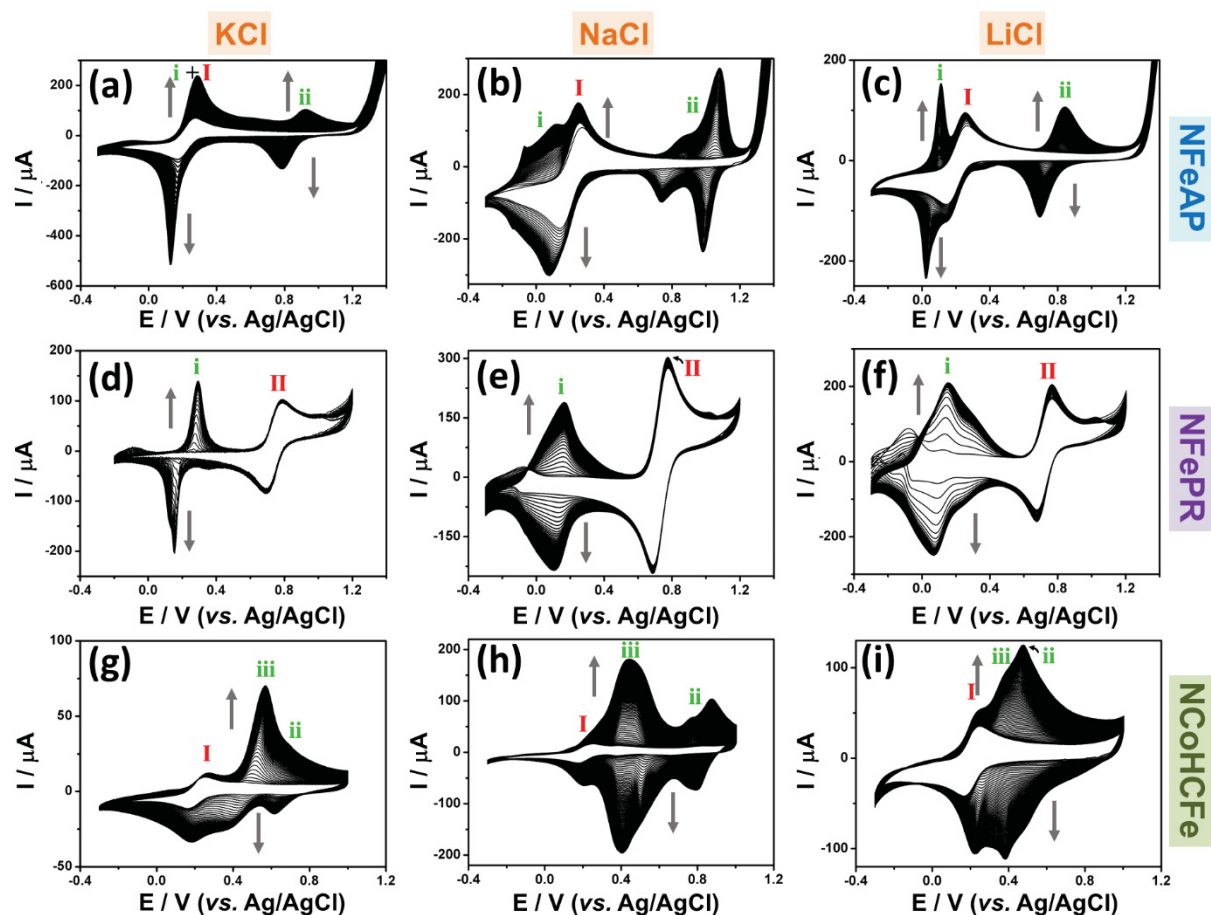
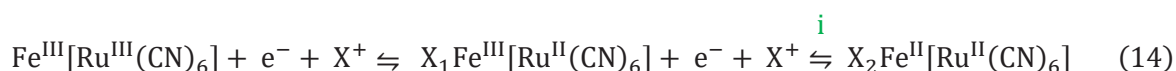
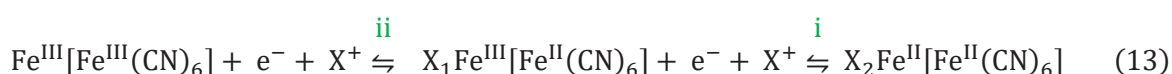
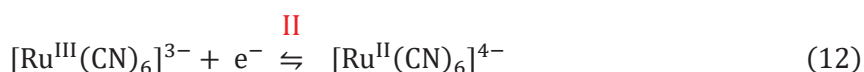
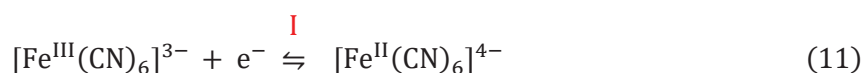
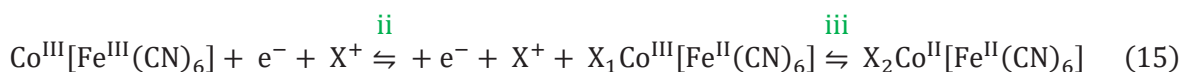


FIGURA 57 – Voltametrias cíclicas da eletrodeposição dos (A)AP sobre filmes de NTC com diferentes eletrólitos de suporte. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹. Nº total de ciclos: 100. Sentido da varredura inicial: anódica.





Devido à metodologia usual de síntese dos HCMs, o perfil usualmente observado e discutido é o do sistema rico em potássio. As diferenças presentes nos sistemas com sódio e lítio são raramente debatidas na literatura. Quando eletrodepositados na presença de Na^+ ou Li^+ , os perfis voltamétricos dos HCM apresentam um desdobramento dos processos redox. Ao longo da deposição, o aumento da carga dos processos leva a uma sobreposição dos mesmos, como nos filmes NFePRNa e NFePRLi, onde a voltametria final apresenta um par redox bastante alargado. O deslocamento dos potenciais de pico também é significativo, assim como a reversibilidade dos pares. Enquanto que o alargamento pode ser associado à dificuldade de difusão das espécies de maior raio hidratado pela estrutura, o desdobramento dos processos é atribuído a uma oxidação/redução parcial devido à presença de diferentes sítios intersticiais causados por coordenação incompleta, moléculas de água e a mistura das formas chamadas “solúveis” e “insolúveis”.^[96, 245, 247-249]

Para melhor avaliar as características redox dos materiais, após a formação dos compósitos foram realizadas VCs apenas em eletrólito de suporte. Na FIGURA 58 estão apresentados os voltamogramas de todos os nove compósitos em KCl 0,1 mol L⁻¹ e dos compósitos do tipo NTC/HCMK em diferentes eletrólitos. Dentre os filmes NFeAP, não são observadas alterações significativas no processo em $E_{1/2} = 0,9 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl 3 mol.L⁻¹). Entretanto no primeiro par, ocorre uma melhora na reversibilidade no sentido $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$, com o compósito NFeAPLi apresentando o par mais reversível e com a oxidação favorecida. Esse efeito está relacionado com a estrutura produzida com cada cátion. Como descrito, o primeiro par em $E_{1/2} \approx 0,22 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl 3 mol.L⁻¹) é proveniente da espécie coordenada ao nitrogênio. A presença de defeitos na estrutura resultantes da rota e condições de síntese geralmente resulta num aumento da razão $\text{M}/\text{M}'(\text{CN})_6$ (FIGURA 5). Isso significa que materiais defeituosos geralmente apresentam menos unidades $[\text{M}'(\text{CN})_6]^{x-}$, deixando espécies M livres que podem ser mais facilmente oxidadas. Dessa forma, considerando os perfis voltamétricos, é esperado que os compósitos sintetizados com NaCl e LiCl apresentem estruturas mais defeituosas quando comparadas as com KCl. O mesmo comportamento é observado de forma mais proeminente para os compósitos NFePR, também para o processo da espécie de ferro coordenada ao nitrogênio. No caso dos compósitos NCoHCFE, as diferenças não são tão diretas. A própria atribuição dos processos redox nesse tipo de HCM é bastante difícil, onde ocorrem mudanças de perfil com mínimas variações nas condições de síntese, dependendo do pH, janela de potencial, velocidade de varredura, concentração dos precursores, entre outros.^[200, 225, 250-253] O que de fato ocorre é

uma oxidação simultânea das espécies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e Co^{II} ao longo da varredura anódica, alterando-se as proporções $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$. O que tem se observado é que a relação $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ diminui mais significativamente primeiro, fazendo com que a atribuição usual seja do primeiro processo ao $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ e o segundo às espécies de cobalto coordenadas ao nitrogênio. Se assim for, o aumento da carga do segundo processo em relação ao primeiro, alterando-se o cátion de K^+ para Na^+ ou Li^+ relaciona-se com o fato de haver mais espécies de cobalto (coordenado ao nitrogênio) e menos de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{x-}$, levando a um comportamento similar ao descrito para os compostos NFeAP e NFePR.

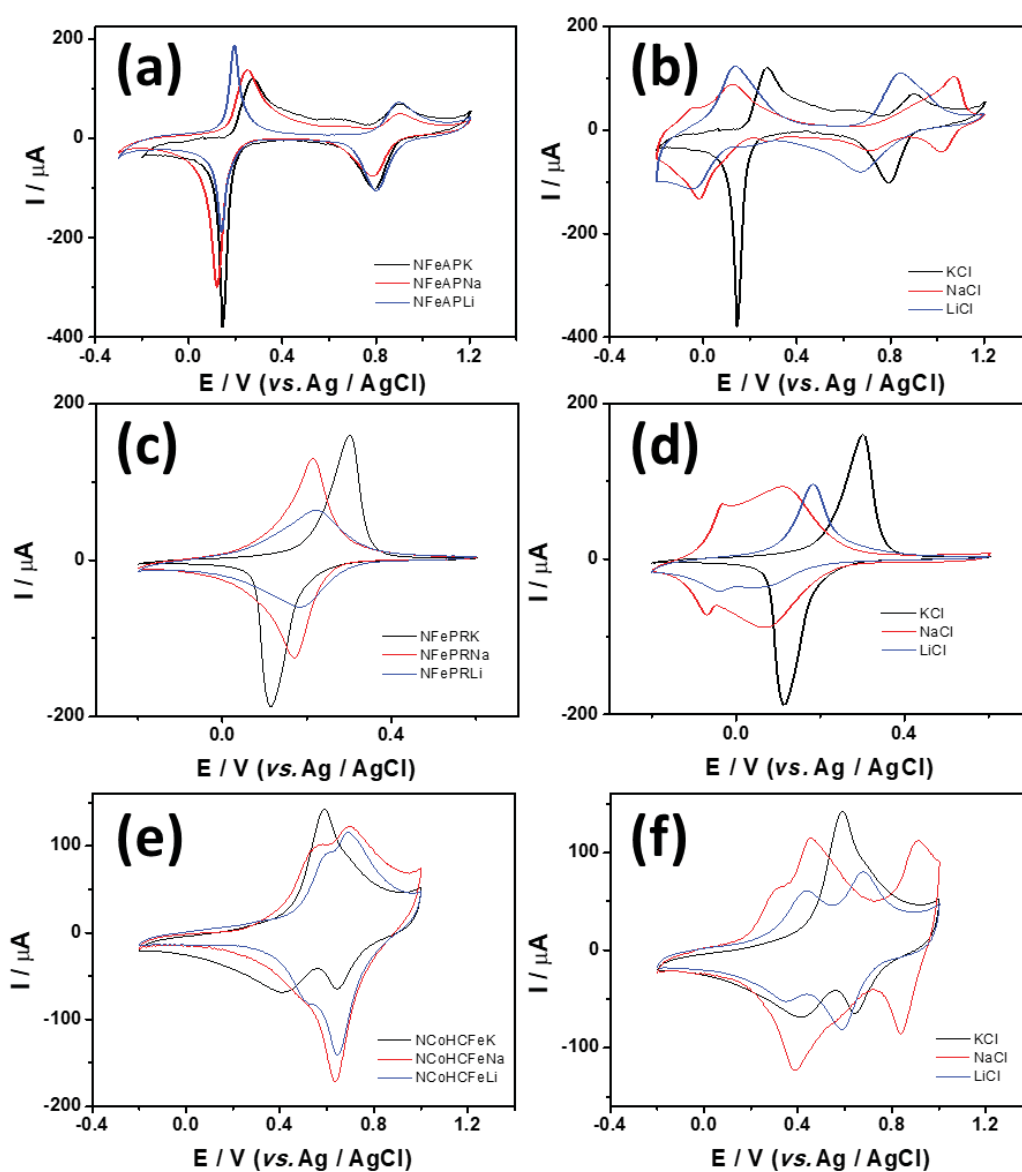


FIGURA 58 - Voltametrias em KCl 0,1 mol L⁻¹ dos compostos do tipo (a) NFeAP, (c) NFePR e (e) NCoHCFE. Voltametrias do composto (b) NFeAPK, (d) NFePRK e (f) NCoHCFEK em KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul). Velocidade de varredura: 50 mVs⁻¹.

Considerando-se as voltametrias apresentadas na FIGURA 58b,d,f, o efeito do cátion após a síntese é observado. Aqui, as diferenças dos perfis voltamétricos estão também associadas aos diferentes tipos de sítios presentes na estrutura. Outros trabalhos demonstram a presença de sítios tetraédricos e octaédricos, além de diferentes tamanhos decorrentes de prováveis falhas estruturais.^[94, 95, 254] A inserção/extração de potássio na estrutura formada em KCl, ocorre de forma mais uniforme, como observado nas voltametrias em preto. Quando o material originalmente formado com K^+ é ciclado na presença de Na^+ ou Li^+ , ocorre um desdobramento e alargamento dos processos (como visto na eletrodeposição). Esse comportamento é decorrente justamente da cinética de inserção/extração dos íons nos sítios de tamanhos diferentes que é facilitada nos sítios maiores e dificultada nos menores para íons de maiores raios.^[249, 255, 256]

Os difratogramas de raios X das amostras estão apresentados na FIGURA 59. Além do pico referente ao plano (002) dos NTCs em $d = 3.40 \text{ \AA}$, os picos característicos da estrutura cfc dos HCMs aparecem em $d = 5,1; 3,5; 2,5$ e $2,3 \text{ \AA}$, atribuídos aos planos (200), (220), (400) e (420). O detalhe do plano (200) apresentado na FIGURA 59 mostra o deslocamento do pico de acordo com o cátion empregado na síntese. A TABELA 4 apresenta a posição e largura à meia altura (FWHM) dos dois picos principais.

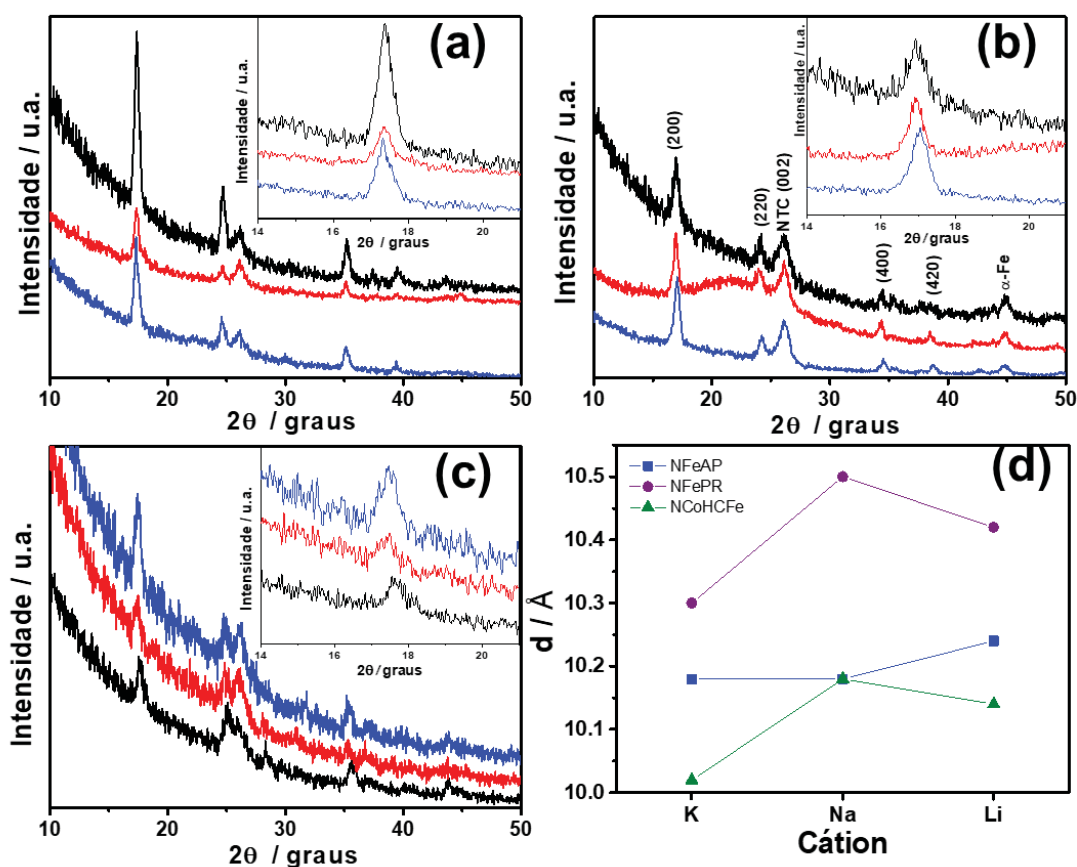


FIGURA 59 – DRX dos compostos (a) NFeAP, (b) NFePR e (c) NCoHCFE sintetizados com KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul) e (d) parâmetros de célula obtidos pelo plano (200) dos HCMs.

TABELA 4 – Dados obtidos a partir dos picos dos difratogramas apresentados na FIGURA 59

	d / Å	FWHM	d / Å	FWHM
	AP (200)		AP (220)	
NFeAPK	5.09	0.47	3.59	0.42
NFeAPNa	5.09	0.47	3.62	0.47
NFeAPLi	5.12	0.51	3.60	0.40
	PR (200)		PR (220)	
NFePRK	5.15	0.51	3.62	0.48
NFePRNa	5.25	0.48	3.71	0.52
NFePRLi	5.21	0.56	3.68	0.65
	CoHCFe (200)		CoHCFe (220)	
NCoHCFeK	5.01	0.565	3.56	0.60
NCoHCFeNa	5.09	0.64	3.59	0.56
NCoHCFeLi	5.07	0.53	3.57	0.58

Todos os compósitos apresentaram o mesmo comportamento, com maiores distâncias interplanares quando sintetizados com NaCl e menores quando com KCl (FIGURA 59d). Esse perfil vai de encontro ao maior raio hidratado do Na⁺ comparado ao K⁺ (K⁺: 1.25 Å; Na⁺: 1.83 Å)^[54], que gera estruturas com sítios alargados capazes de acomodar o íon. A distância intermediária dos compósitos NTC/HCM Li não corresponde a uma estrutura compatível ao raio hidratado do Li⁺ maior que os outros cátions (2.37 Å). Isso pode estar relacionado à impossibilidade de rearranjar a estrutura de maneira que se possa acomodar o Li⁺, uma vez que a deformação do arranjo cúbico também está limitada ao comprimento da ligação M'-CN-M.

Os espectros Raman bem como os dados das bandas estão apresentados na FIGURA 60 e TABELA 5, respectivamente. Todos os espectros apresentam as bandas características dos NTCs discutidas anteriormente (bandas D, G, D' e 2D), assim como os modos de estiramento C≡N dos HCMs entre 2000 e 2200 cm⁻¹. Esses modos são sensíveis à natureza das espécies metálicas e ao estado de oxidação das mesmas, sendo maior o efeito da espécie coordenada ao carbono. Na ligação M-CN, os ligantes CN⁻ atuam como bons doadores σ e aceptores π fracos. A doação σ tende a aumentar a frequência do $\nu(\text{CN})$, uma vez que elétrons são removidos de orbitais levemente antiligantes, enquanto a retrodoação π tem o efeito oposto, uma vez que os elétrons do metal são inseridos em

orbitais $2p\pi^*$ antiligantes. A frequência desses modos está relacionada à eletronegatividade, estado de oxidação e número de coordenação dos centros metálicos.^[240] As bandas de alta frequência acima de 2150 cm^{-1} são atribuídas às espécies de oxidação intermediária, como $M^{II}\text{-NC-M}^{III}$ e $M^{III}\text{-NC-M}^{II}$, uma vez que as espécies oxidadas são melhores aceitadores de elétrons, intensificando a ligação σ , ao mesmo tempo que apresentam menor densidade para promover a retrodoação π . Frequências próximas são observadas para os compósitos NCoHCFe e NFeAP devido a mesma espécie metálica estar coordenada ao carbono (M-NC-Fe), enquanto que o estiramento $\text{Fe}^{III}\text{-NC-Ru}^{II}$ do PR desloca para maiores número de onda devido à maior eletronegatividade (Pauling) do Ru (2.2) comparada ao Fe (1.83). De maneira análoga, os modos em torno de 2100 cm^{-1} são atribuídos às espécies reduzidas $M^{II}\text{-NC-M}^{II}$. As outras bandas deslocadas para menores frequências (c.a. 2070 e 2120 cm^{-1}) emergem de ambientes de coordenação incompleta de estruturas defeituosas. Abaixo de 800 cm^{-1} , bandas do tipo $\nu(\text{M-L})$ são associadas aos modos de vibração C-M'-C, M'-CN, e M'-C, em ordem crescente de energia. Nesse caso, menores estados de oxidação e maior eletronegatividade aumentam o efeito de retrodoação, deslocando as frequências de vibração para maiores energias.^[196, 199, 257, 258] No caso dos compósitos NCoHCFe, ocorre a sobreposição com os modos de vibração do Co_3O_4 provenientes do NTC-Co.^[133]

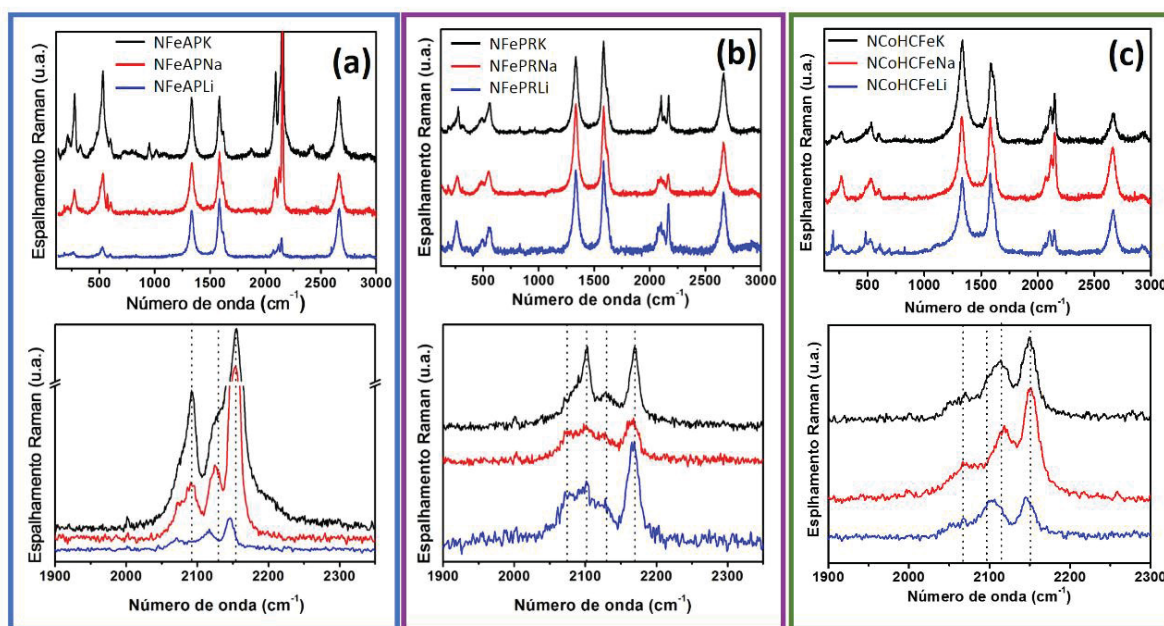


FIGURA 60: Espectros Raman dos compósitos (a) NFeAP, (b) NFePR e (c) NCoHCFe sintetizados com KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul).

A interação entre os NTCs e HCMs ocorre principalmente de modo que os NTCs atuam como dopantes tipo-p, transferindo densidade eletrônica para as espécies metálicas dos HCMs.^[125, 202] Como consequência dessa dopagem, o efeito de retrodoação π é

aumentado fortalecendo a ligação M-L. Dessa forma, quanto mais efetiva a interação entre NTCs e HCMs, maior o efeito de dopagem e maiores as frequências dos modos de estiramento $C\equiv N$.^[191] Pelos perfil representativo apresentado na FIGURA 61, em todos os compósitos ocorre um deslocamento significativo dos modos $\nu(CN)$ para menores frequências quando o cátion empregado na síntese muda de K^+ para Na^+ e Li^+ . Isso indica que os materiais formados na presença de K^+ apresentam a melhor interação com os NTCs. Outras informações a respeito de alterações estruturais podem ser obtidas a partir da posição das bandas dos HCMs. É reportado que ligações incompletas dos ligantes ciano geram bandas de menor frequência de estiramento devido a modos vibracionais do íon CN^- . Além disso, um maior teor de cátion na estrutura também desloca os modos para maiores frequências.^[83, 200, 201] Os detalhes da FIGURA 60 mostram que não só ocorrem deslocamentos significativos das bandas como também uma alteração na intensidade das mesmas. O ombro em torno de 2075 cm^{-1} nos compósitos NTC/HCMK se torna uma banda bem definida nos compósitos NTC/HCMNa e NTC/HCMLi. Ao mesmo tempo, a intensidade relativa entre os modos NC-M' e M-NC diminui de K^+ para Na^+ e Li^+ , um indicativo da ausência de fragmentos $[M'(CN)_6]^{x-}$. Todos esses dados corroboram as evidências de estruturas mais defeituosas com cátions de maior raio observadas nas caracterizações eletroquímicas.

TABELA 5 – Posição das bandas (em cm^{-1}) dos espectros Raman apresentados na FIGURA 60.

	NFeAP			NFePR			NCoHCFe		
	K	Na	Li	K	Na	Li	K	Na	Li
CN	2078	2074	2070	2084	2075	2074	2070	2064	2062
CN (NC-Fe ^{II})	2092	2092	2096	2101	2101	2099	2101	2097	2092
CN	2128	2124	2116	2131	2127	2125	2120	2121	2110
CN (CN-Fe ^{III})	2154	2153	2146	2169	2164	2167	2151	2151	2148
D	1334	1334	1335	1333	1333	1334	1334	1333	1333
G	1584	1585	1584	1585	1585	1584	1587	1583	1585
D'	1619	1620	1620	1619	1619	1619	1618	1619	1619
G	2661	2662	2662	2661	2663	2663	2661	2661	2662
I_D/I_G	1.38	1.07	1.07	1.22	1.36	1.24	1.87	1.59	1.59
	± 0.21	± 0.15	± 0.01	± 0.06	± 0.14	± 0.15	± 0.21	± 0.24	± 0.05
I_D/I_G	0.240	0.176	0.173	0.168	0.199	0.232	0.139	0.140	0.124
	± 0.08	± 0.03	± 0.02	± 0.02	± 0.03	± 0.04	± 0.04	± 0.02	± 0.02

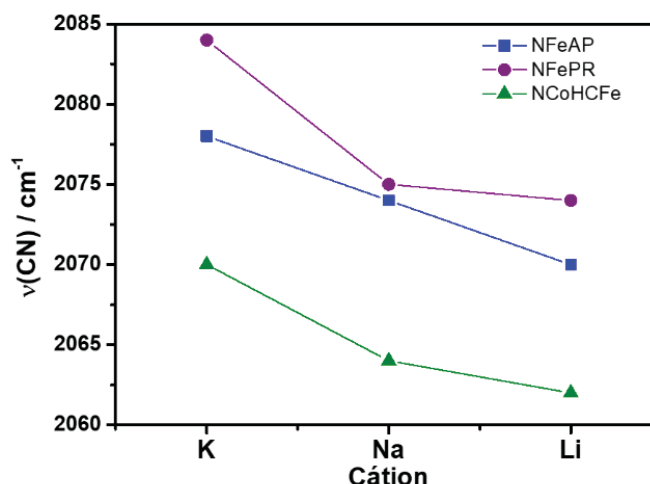


FIGURA 61 – Posição das bandas de estiramento C≡N de menor energia dos filmes NTC/HCM em função do cátion de síntese

A morfologia dos compósitos foi avaliada por imagens de MEV. Na FIGURA 62 são mostradas as imagens dos filmes NFeAP. Nesses compósitos, a morfologia do AP é bastante distinta entre os diferentes cátions empregados. Enquanto que o compósito NFeAPK apresenta cubos bem organizados e definidos, os cubos nos filmes NFeAPNa e NFeAPLi têm morfologias distorcidas. O filme formado na presença de Na^+ tem as arestas e vértices dos cubos bastante alterados, quando não inexistentes. Apesar disso, ainda apresentam um caráter de cubo, com as faces bem definidas e em ângulos de 90° . O filme formado na presença de Li^+ , porém, apresenta uma estrutura completamente modificada, com cubos tão deformados que em muitos pontos assemelham-se a esferas rugosas. Essas alterações morfológicas têm relação direta com o tamanho do cátion hidratado e o tamanho dos sítios de inserção na estrutura do AP. Durante a eletrodeposição dos HCMs, as espécies metálicas dos NTCs (Fe ou Co) e o sal em solução ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ou $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$) são sucessivamente oxidados e reduzidos para reagirem entre si e precipitarem na forma HCM. Uma vez que os NTCs são a fonte de um dos reagentes, a estrutura dos HCMs é preferencialmente formada nas suas paredes. Durante os processos redox, os cátions em solução têm papel fundamental no balanço de cargas da estrutura. Durante o crescimento dos HCMs, os cátions entram e saem da estrutura, dessa maneira o seu raio tem um efeito direto no tamanho dos sítios intersticiais. Apesar das pequenas variações de tamanho no comprimento de ligação M-NC-M' durante os processos redox, um aumento significativo das vacâncias só é possível com a deformação da estrutura, seja pela coordenação incompleta do CN ou pela ausência de unidades $[\text{M}'(\text{CN})_6]^{x-}$. [78, 259]

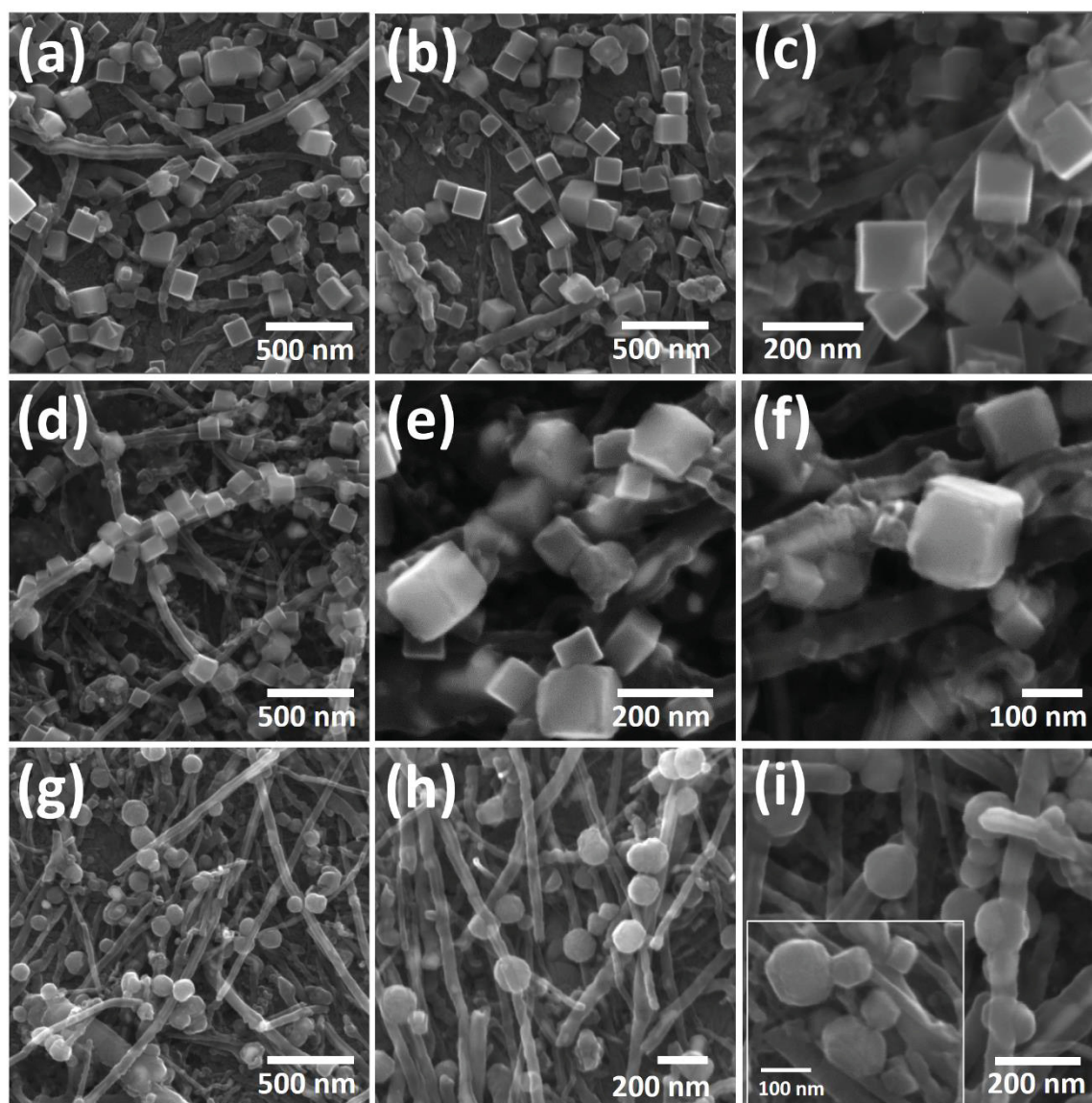


FIGURA 62 – Imagens de MEV dos filmes (a-c) NFeAPK, (d-f) NFeAPNa e (g-i) NFeAPLi.

Para os compósitos do tipo NFePR, um efeito similar foi observado (FIGURA 63). A estrutura do PR no filme NFePRK apresenta-se como cubos relativamente bem definidos. A síntese na presença de íons Na^+ leva a uma deformação na estrutura do PR, porém menos evidente do que observado nos compósitos com AP. Isso se deve ao fato do parâmetro de cela e a ligação Ru-CN-Fe do PR serem um pouco maiores que a do AP, permitindo a acomodação de íons levemente maiores sem deformar sua estrutura. No caso do compósito NFePRLi porém, ocorre uma deformação para partículas quase esférica, de forma análoga ao NFeAPLi, uma vez que o raio hidratado do Li^+ não é compatível com os sítios do PR. Nos espectros de EDS dos compósitos (FIGURA 63c,f,i), são observados os picos característicos. Os sinais de C e Fe são provenientes tanto do PR quanto dos NTCs

preenchidos com ferro. O oxigênio por sua vez, refere-se ao substrato (ITO), às espécies de óxido de ferro dos NTCs, bem como a provável água de hidratação do HCM. Outros picos referentes ao substrato foram assinalados com um asterisco.

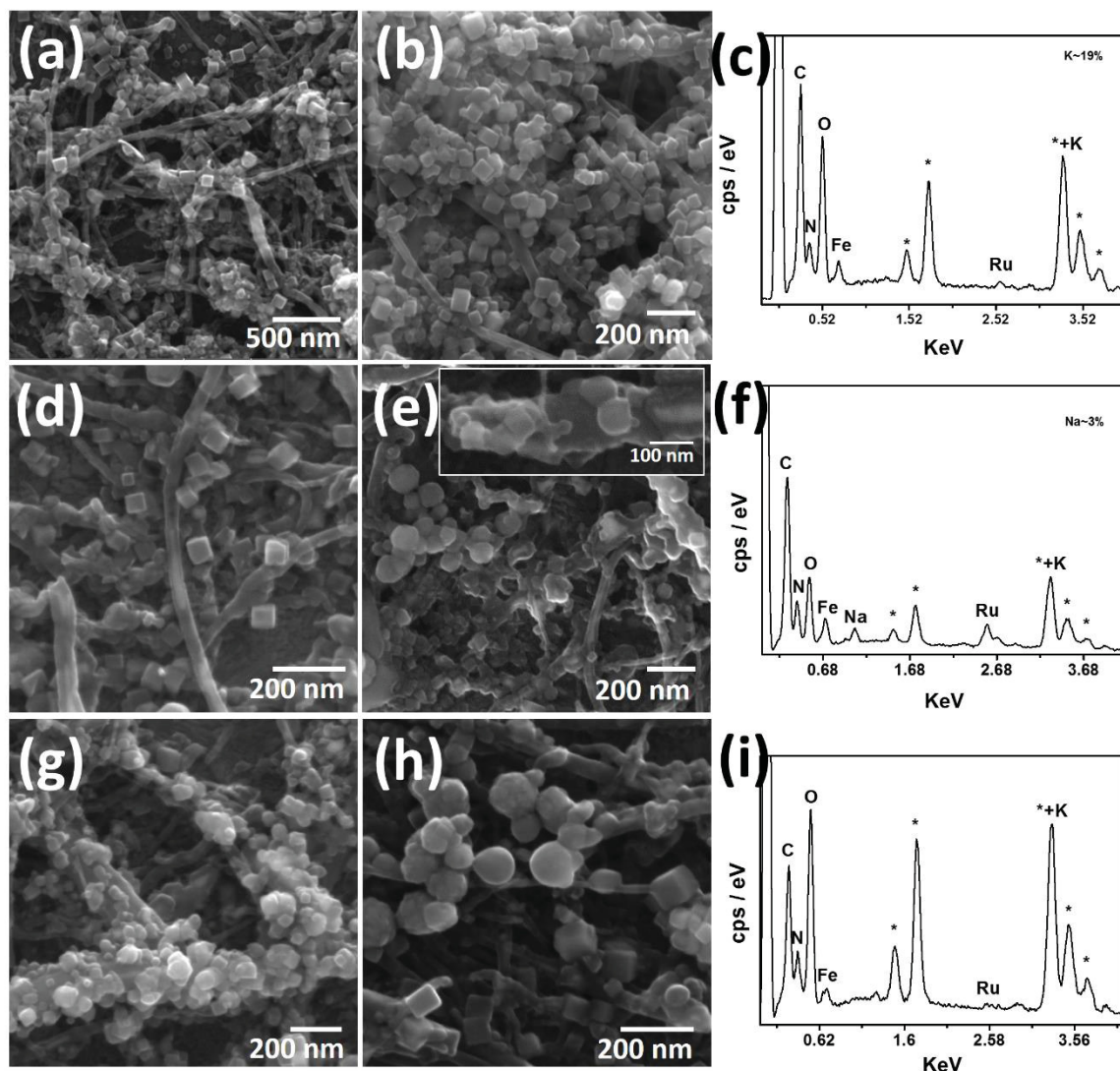


FIGURA 63 – Imagens de MEV dos filmes (a-b) NFePRK, (d-e) NFePRNa e (g-h) NFePRLi e seus respectivos espectros de EDS (c,f,i).

Além da confirmação das espécies no material, os espectros apresentam informações referentes ao cátion de síntese. No filme NFePRNa, existe um sinal adicional de sódio, inexistente nos outros dois compostos, indicando a presença do mesmo na estrutura do PR. O sinal de potássio também pode ser avaliado de forma qualitativa, visto que se sobrepõe a outros sinais do substrato e sua real proporção no filme é de difícil quantificação. Observa-se que esse sinal de K apresenta a maior porcentagem no filme NFePRK, sintetizado com potássio. No filme NFePRNa e NFePRLi, essa proporção cai pela metade, indicando uma alteração nas espécies da estrutura do PR. O sinal de lítio não pode ser medido por EDS

dada a sua baixa energia, entretanto a ausência do sinal de sódio e baixo teor de potássio dão indícios de que possa haver outro cátion na estrutura do PR.

Nos compósitos NCoHCF_e (FIGURA 64), as diferenças morfológicas não se mostraram tão significativas, onde ambos os compósitos NCoHCF_eK e NCoHCF_eNa apresentam estruturas cúbicas bem definidas, enquanto que no NCoHCF_eLi verifica-se apenas pequenos defeitos nas bordas dos cubos.

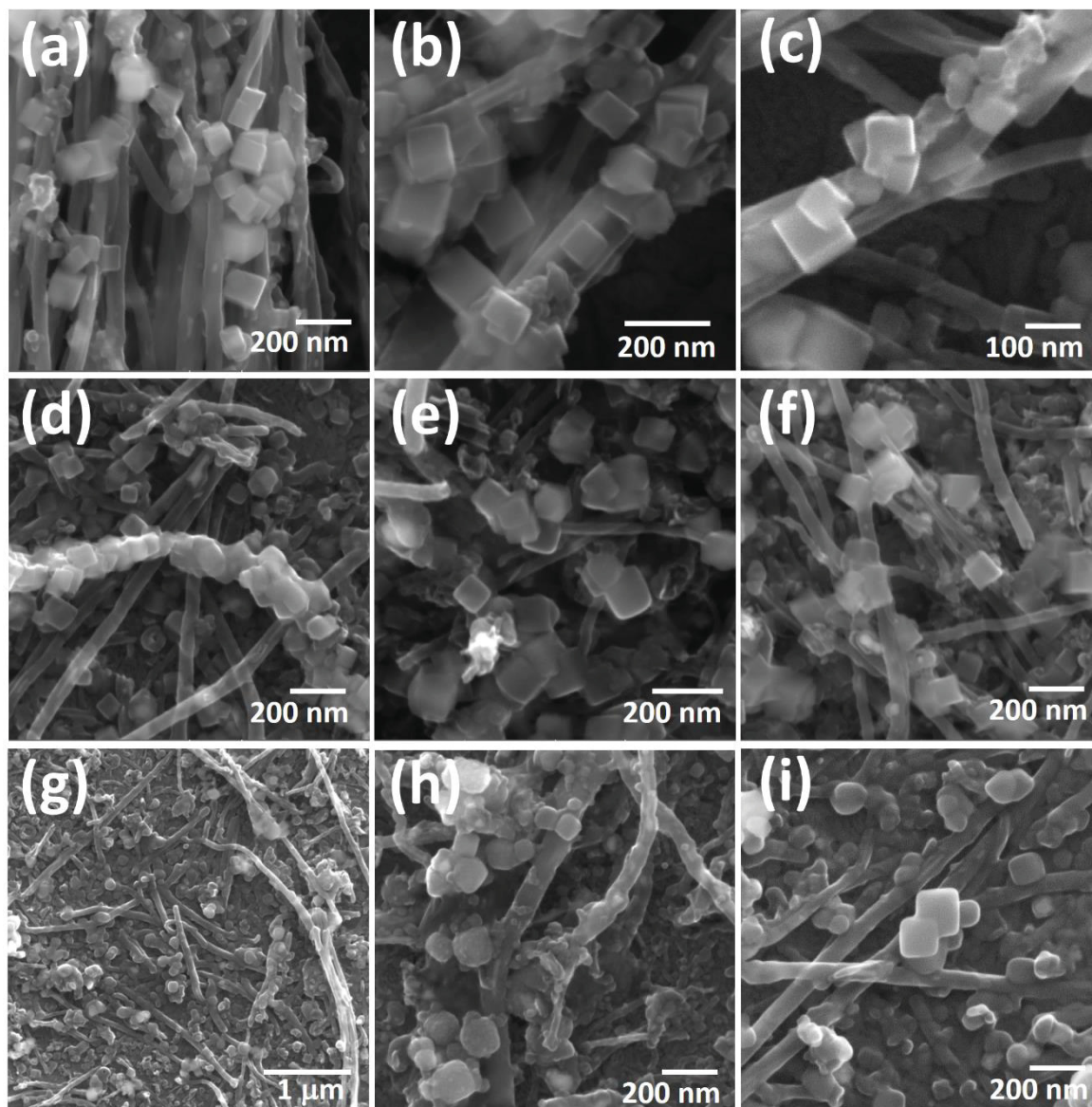


FIGURA 64 – Imagens de MEV dos filmes (a-c) NCoHCF_eK, (d-f) NCoHCF_eNa e (g-i) NCoHCF_eLi.

Esses dados mostram que a estrutura do CoHCF_e tem maior flexibilidade quanto ao tamanho do cátion intercalado na estrutura. Isso havia sido notado durante o desenvolvimento da síntese do NCoHCF_eK.^[260] Este HCM possui dois centros metálicos que podem existir em dois diferentes estados de oxidação ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ e $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$) e ainda apresentar diferentes estados de spin. Isso permite várias combinações dessas

espécies que possuem comprimentos de ligação Co-NC-Fe ligeiramente distintos, dando flexibilidade à estrutura de acordo com o cátion utilizado. De fato, dentre os HCMs reportados, o CoHCFé é o que apresenta o maior número de estruturas, composições e estequiometrias, tendo grandes alterações nas propriedades com apenas pequenas variações nas condições de síntese.^[200, 261, 262]

A estabilidade eletroquímica dos compósitos foi avaliada nos três diferentes eletrólitos, KCl, NaCl e LiCl (FIGURA 65, FIGURA 66 e FIGURA 67). Esse estudo é interessante do ponto de vista de aplicação dos materiais em baterias, visto que ocorre a inserção dos cátions nos seus ciclos de carga e descarga. Para melhor visualização da estabilidade dos compósitos, a carga dos processos de redução do último ciclo foi dividida pela carga dos mesmos processos do primeiro ciclo e as respectivas porcentagens estão apresentadas na FIGURA 68. Tipicamente os HCMs apresentam baixa estabilidade eletroquímica quando aplicados de forma isolada.^[113, 263] A sua utilização na forma de compósitos com NTCs ou outras formas de carbono melhoram significativamente as suas propriedades, sendo que a extensão dessa melhora depende diretamente da interação entre os materiais.^[115, 117, 124]

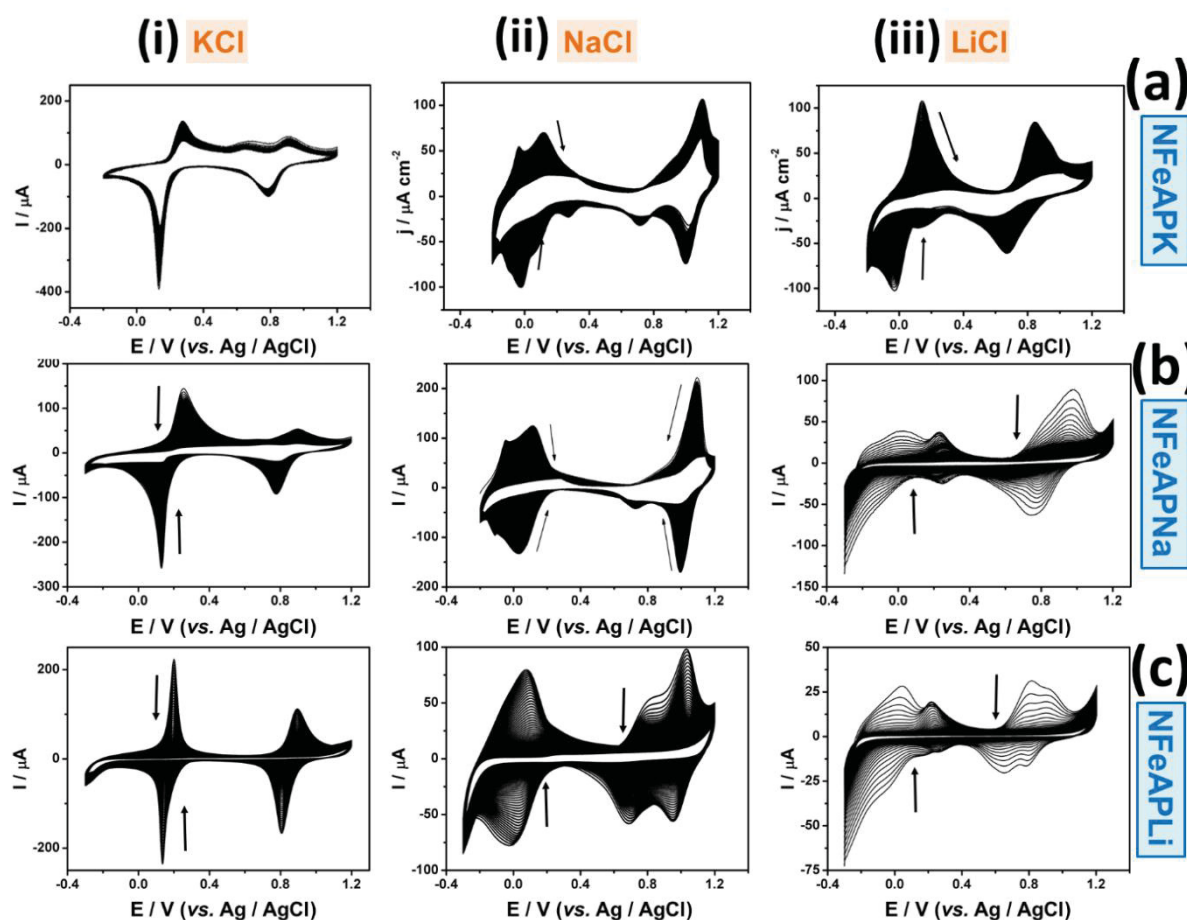


FIGURA 65 – Voltamogramas cíclicos dos compósitos (a) NFeAPK, (b) NFeAPNa e (c) NFeAPLi em (i) KCl, (ii) NaCl e (iii) LiCl 0,1 mol L⁻¹. Vel. varredura: 50 mV s⁻¹, total de 200 ciclos.

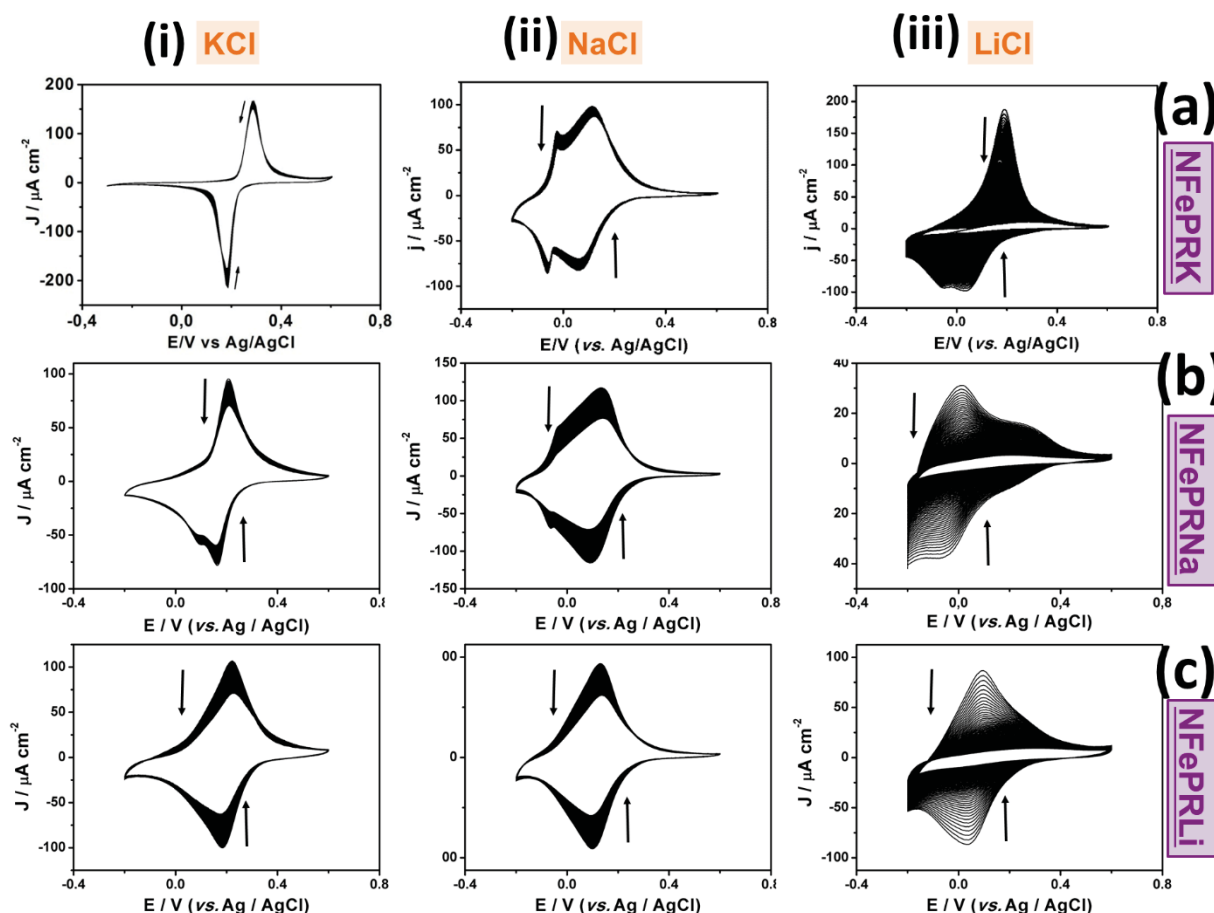


FIGURA 66 – VC dos compósitos (a) NFePRK, (b) NFePRNa e (c) NFePRLi em (i) KCl, (ii) NaCl e (iii) LiCl 0,1 mol L⁻¹. Vel. varredura: 50 mV s⁻¹, total de 200 ciclos.

Uma maior estabilidade é reflexo de uma interação mais efetiva. De maneira geral, a síntese dos materiais na presença de cátions de maior raio não aumentou a estabilidade dos mesmos quando na presença destes mesmos cátions após a síntese. Como observado por espectroscopia Raman, a interação entre os NTCs e HCMs diminui quando sintetizados com NaCl e LiCl, o que reflete na estabilidade eletroquímica dos compósitos NFeAP e NFePR formados com esses cátions. Entretanto, mesmo a estabilidade destes filmes sendo menor quando comparado ao NTC/HCMK, eles ainda apresentam um comportamento muito superior ao observado para os HCMs puros, mostrando que mesmo em menor grau, os NTCs ainda promovem a estabilização. Além disso, poucos trabalhos reportam a preparação de HCM com diferentes cátions, normalmente formados em meios contendo K⁺, não sendo possível uma comparação direta entre compósitos e HCMs. Dentre alguns exemplos, foi observado que o AP preparado com Li⁺ não apresenta nem mesmo atividade eletroquímica em sistemas aquosos, sendo seus processos redox observados apenas em meios orgânicos.^[96] Além da menor interação com os NTCs, outro fator que pode levar à diminuição da estabilidade dos compósitos NTC/HCMNa e NTC/HCMLi é a presença de

uma estrutura altamente defeituosa, que pode facilmente deformar durante os ciclos voltamétricos. Todos os filmes tiveram as menores estabilidades em LiCl. Como já discutido na síntese dos compósitos, o raio hidratado do Li^+ excede a capacidade das estruturas de deformarem para acomodar o íon. Assim sendo, quando eventualmente íons lítio são inseridos na estrutura, sua saída não é possível, dentro de um limite de potencial, bloqueando os sítios de intercalação. Dessa forma, o balanço de carga durante os processos redox das espécies metálicas não pode ser efetuado, fazendo com que o material perca a resposta eletroquímica.

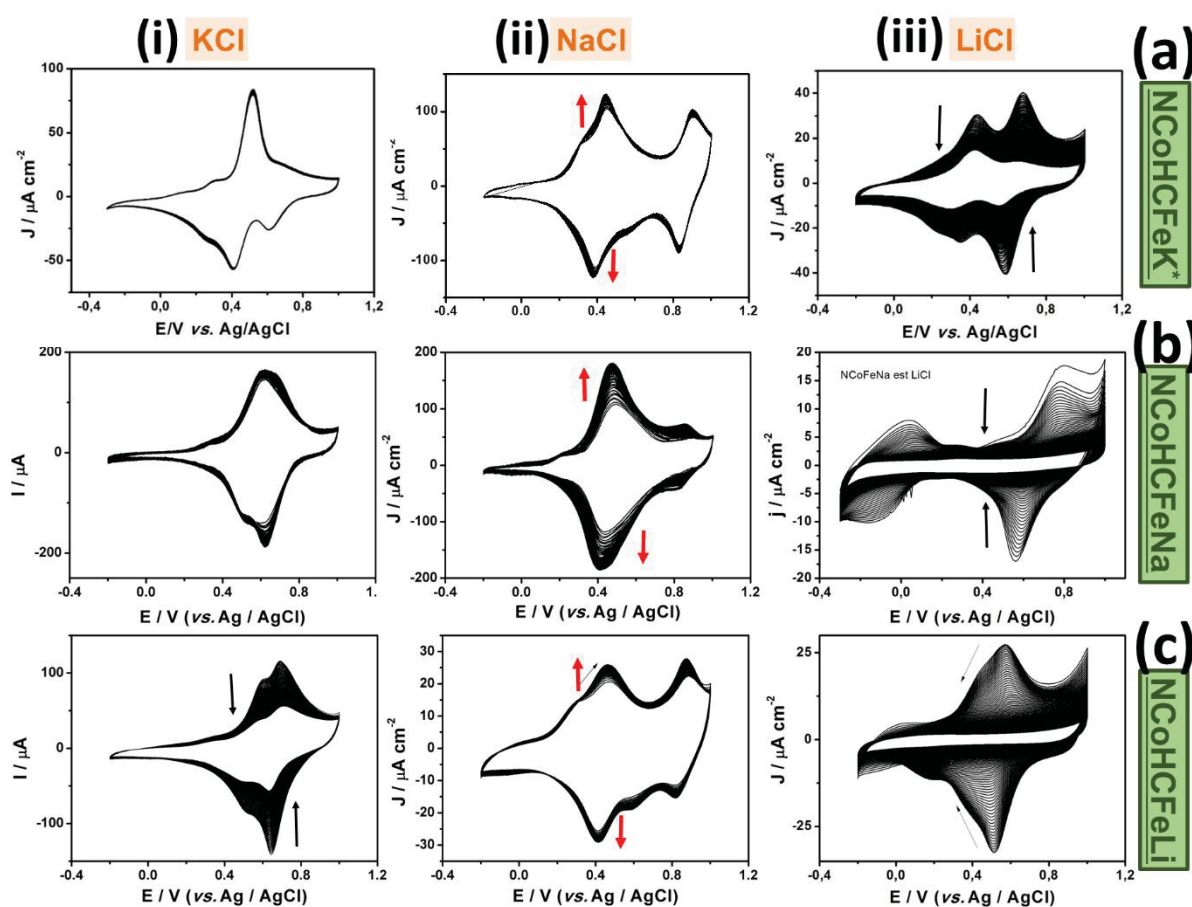


FIGURA 67 – VC dos compósitos (a) NCoHCFeK, (b) NCoHCFeNa e (c) NCoHCFeLi em (i) KCl, (ii) NaCl e (iii) LiCl 0,1 mol L⁻¹. Vel. varredura: 50 mV s⁻¹, total de 200 ciclos.

Dentre os diferentes compósitos, há um aumento na estabilidade na sequência NFeAP < NFePR < NCoHCFe. O parâmetro de cela do PR (10,42 Å) é significativamente maior que o do AP (10,16 Å), permitindo o primeiro acomodar cátions levemente maiores, como Na^+ . Como discutido anteriormente, o CoHCFe apresenta a característica de “adaptar” a sua estrutura de acordo com o meio. Esses compósitos mostraram um comportamento distinto quando avaliados em NaCl. A corrente dos processos aumenta, estabilizando em 50

ciclos para então diminuir, de forma similar aos outros tipos de compósitos. Esse comportamento pode estar relacionado ao acesso a sítios originalmente inativos, resultando no incremento inicial de corrente.^[264]

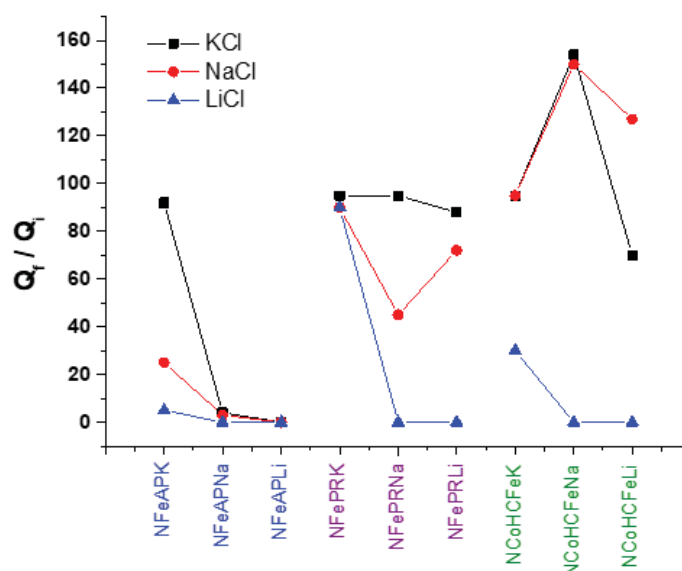


FIGURA 68 – Porcentagem da carga dos processos de redução após 200 ciclos em 0,1 mol L⁻¹ KCl (preto), NaCl (azul) e LiCl (vermelho) para diferentes compósitos NTC/HCM.

Os compósitos do tipo NTC/HCMK foram caracterizados por Raman, DRX e MEV após o estudo de estabilidade. Em todos os casos, os sinais característicos dos HCM são mantidos, até mesmo nos filmes submetidos a VC em LiCl, mostrando que a perda de atividade eletroquímica está associada a efeitos como confinamento do cátion e não à lixiviação e perda do material. Os espectros Raman antes e depois da ciclagem (dados não apresentados) nos diferentes eletrólitos não apresentam alterações significativas com exceção da diminuição dos sinais dos HCMs. Tanto as posições quanto intensidades relativas são mantidas. Os dados de DRX (TABELA 6) mostram o alargamento dos picos dos compósitos NFeAP e NFePR, provavelmente devido à inserção de Na⁺ e Li⁺ na estrutura, enquanto que o NCoHCFe apresenta um comportamento oposto.

A morfologia dos filmes muda drasticamente após o estudo de estabilidade. Na FIGURA 69, as imagens de MEV mostram que quando o compósito NFeAPK é ciclado em KCl, a estrutura cúbica do AP é preservada. Contudo, quando ciclado em NaCl e LiCl, a morfologia sofre deformações apresentando cubos de faces bastante rugosas e quase perdendo o caráter cúbico em LiCl. De forma similar os filmes NFePRK e NCoHCFeK mantém a sua morfologia em NaCl enquanto que a intercalação de LiCl cria deformações e aumento da rugosidade da estrutura do HCM (FIGURA 70). As imagens claramente mostram

que quando um cátion de maior raio e/ou tamanho incompatível são inseridos na estrutura, é provável que ocorra aprisionamento de cátions na estrutura, acompanhado da formação de defeitos. Esse efeito está intimamente relacionado com a estabilidade eletroquímica observada, onde a deformação da estrutura ocorre nos estudos em que apresentaram grandes perdas de sinal eletroquímico. É interessante notar que as morfologias observadas neste estudo são diferentes daquelas nos compósitos sintetizados com diferentes cátions (FIGURA 62a-c), mostrando que o cátion propriamente dito afeta a estrutura de maneiras distintas antes e após a síntese.

TABELA 6 – Dados dos picos de DRX dos compósitos NTC/HCMK ciclados em diferentes ES.

	AP (200)		AP (220)		C (002)	
	2 θ	FWHM	2 θ	FWHM	2 θ	FWHM
NFeAPK	17.4	0.49	24.7	0.42	26.1	0.80
NFeAPK estK	17.4	0.53	24.8	0.66	26.2	1.40
NFeAPK estNa	17.3	0.55	24.6	0.38	26.1	1.08
NFeAPK estLi	17.3	0.52	24.6	0.44	26.1	0.76
	PR (200)		PR (220)		C (002)	
	2 θ	FWHM	2 θ	FWHM	2 θ	FWHM
NFePRK	17.0	0.51	24.1	0.48	26.1	1.01
NFePRK estK	17.2	0.81	24.6	-	26.2	1.22
NFePRK estNa	17.0	0.60	24.1	0.64	26.1	1.15
NFePRK estLi	17.0	0.65	24.1	-	26.1	1.18
	CoHCFe (200)		CoHCFe (220)		C (002)	
	2 θ	FWHM	2 θ	FWHM	2 θ	FWHM
NCoHCFeK	17.7	0.56	25.0	0.60	26.2	0.51
NCoHCFeK estK	17.6	0.66	25.2	0.79	26.3	0.67
NCoHCFeK estNa	17.55	0.44	24.9	0.51	26.1	0.87
NCoHCFeK estLi	17.5	0.52	25.0	0.48	25.85	0.76

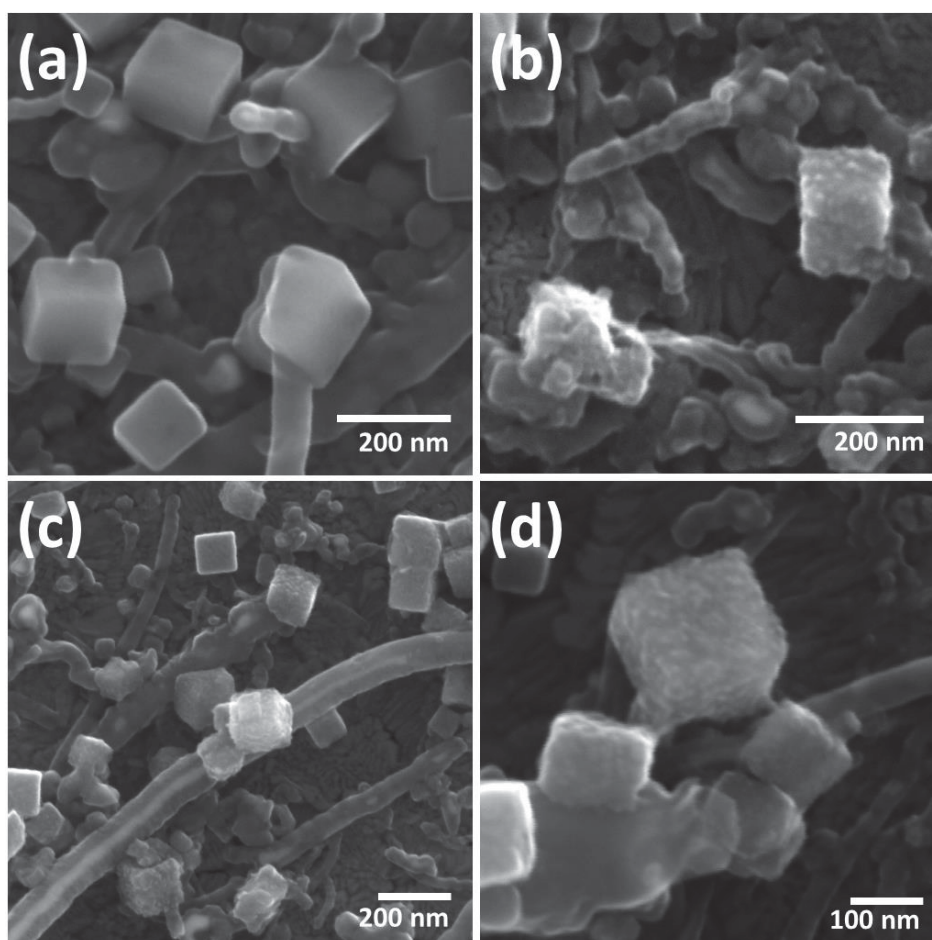


FIGURA 69 – Imagens de MEV do filme NFeAPK submetido a 200 ciclos voltamétricos de -0,3 a 1,2 V em (a) KCl, (b) LiCl e (c,d) NaCl 0,1 mol L⁻¹. Vel. varredura: 50 mV s⁻¹.

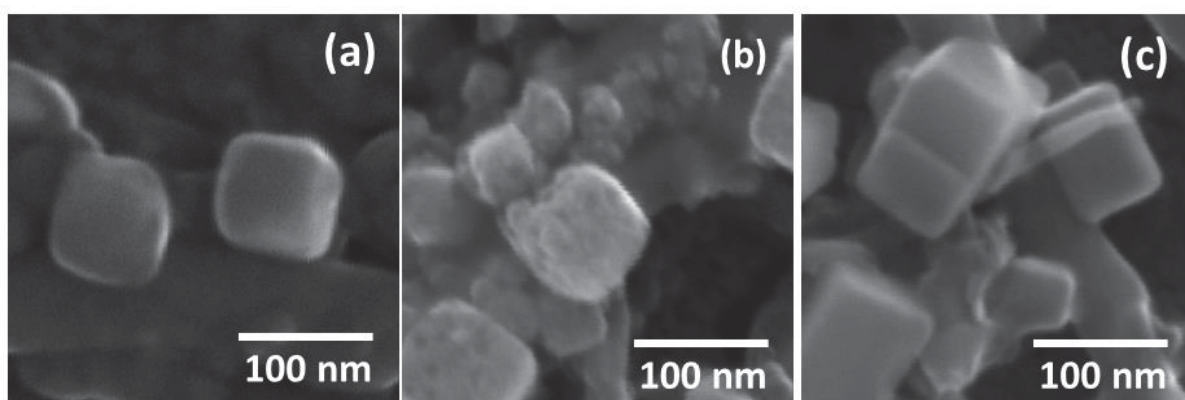


FIGURA 70 – Imagens de MEV do filme NFePRK (a,b) e NCoHCFeK (c) submetido a 200 ciclos voltamétricos de -0,3 a 1,2 V em (a,c) NaCl e (b) LiCl 0,1 mol L⁻¹. Vel. varredura: 50 mV s⁻¹.

4.6. AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS NTC/(A)AP COMO CÁTODOS DE BATERIAS AQUOSAS

Uma vez avaliado o efeito do cátion na síntese dos compósitos NTC/(A)AP, foi verificado o desempenho como material catódico para baterias aquosas. Esse estudo foi feito em três eletrólitos distintos: KCl, NaCl e LiCl 0,1 mol L⁻¹.

O acúmulo de cargas em baterias se dá pelos processos faradaicos do material eletroativo, assim sendo, os potenciais de corte são definidos de forma a conter esses processos. No entanto, em sistemas aquosos o próprio eletrólito é um fator limitante, visto que pode ocorrer a eletrólise da água caso potenciais suficientemente anódicos ou catódicos sejam aplicados. Considerando os materiais estudados, no caso do AP, não só o eletrólito, mas também a estabilidade do próprio material foi um fator determinante para definir a janela da medida. Apesar do AP na forma de compósito com NTCs apresentar uma maior estabilidade, sua forma mais oxidada, o verde de Berlim, ainda é bastante instável eletroquimicamente. Devido a isso, para o estudo dos filmes NFeAP nas medidas de bateria, foram escolhidos potenciais abaixo da oxidação do AP ao VB que ocorre aproximadamente em 0.9V.

Os perfis da curva de carga e descarga têm relação direta com o perfil voltamétrico, onde pares redox bem definidos geram platôs de carga e descarga também bem definidos. Na FIGURA 71 são apresentadas as voltametrias dos três compósitos NFeAP nos três eletrólitos avaliados (KCl, NaCl e LiCl). Percebe-se que os processos dependem não somente do compósito utilizado, mas principalmente do cátion em solução, como discutido anteriormente na eletrodeposição e estabilidade dos filmes. Quando o eletrólito empregado é o KCl, observam-se processos redox estreitos e muito intensos, enquanto que para o LiCl e o NaCl os mesmos processos são bastante alargados e de menor corrente. Nas medidas de carga e descarga, essas diferenças influenciam a formação dos patamares característicos de bateria, uma vez que a carga não é acumulada em sua totalidade (ou maioria) em um único potencial, e sim numa faixa de potencial. Dependendo do tipo de aplicação da bateria, é importante a presença de um patamar, pois isso indica que a descarga da mesma ocorre (quase) sem variação de potencial, fazendo com que o dispositivo possa ser construído baseando-se em um funcionamento de potencial constante, sem ter que se levar em conta processos secundários causados pela variação do potencial. Além disso, menores variações no potencial permitem uma bateria com densidade de energia mais ou menos constante, dependente somente do tempo de uso da bateria e não também do potencial no dado momento.

As curvas de carga e descarga dos filmes compósitos NFeAP apresentam os perfis esperados pelas voltametrias cíclica, onde as medidas em KCl apresentaram os patamares

mais bem definidos enquanto que em NaCl e LiCl possuem um perfil similar ao de pseudocapacitor. Os potenciais de corte foram estabelecidos com base na evolução de hidrogênio para o potencial inferior, e a conversão do AP ao VB no superior. As curvas apresentadas na FIGURA 71 foram obtidas com uma janela fixa de -0,2 a 0,8V (vs. Ag/AgCl), marcados com linhas pontilhadas nas voltametrias. Observa-se que as medidas de CD realizadas em LiCl apresentam a menor janela útil de potencial, com a transição para o VB, ocorrendo já em torno de 0,7 V no filme NFeAPK por exemplo. Os tempos de carga e descarga também apresentam grandes variações de acordo com o compósito e o eletrólito empregado. Isso se deve ao fato de que a carga é um produto direto entre corrente e tempo. Uma vez que a mesma corrente foi aplicada em todas as curvas, os materiais com processos redox de maior carga levarão mais tempo para carregar e descarregar.

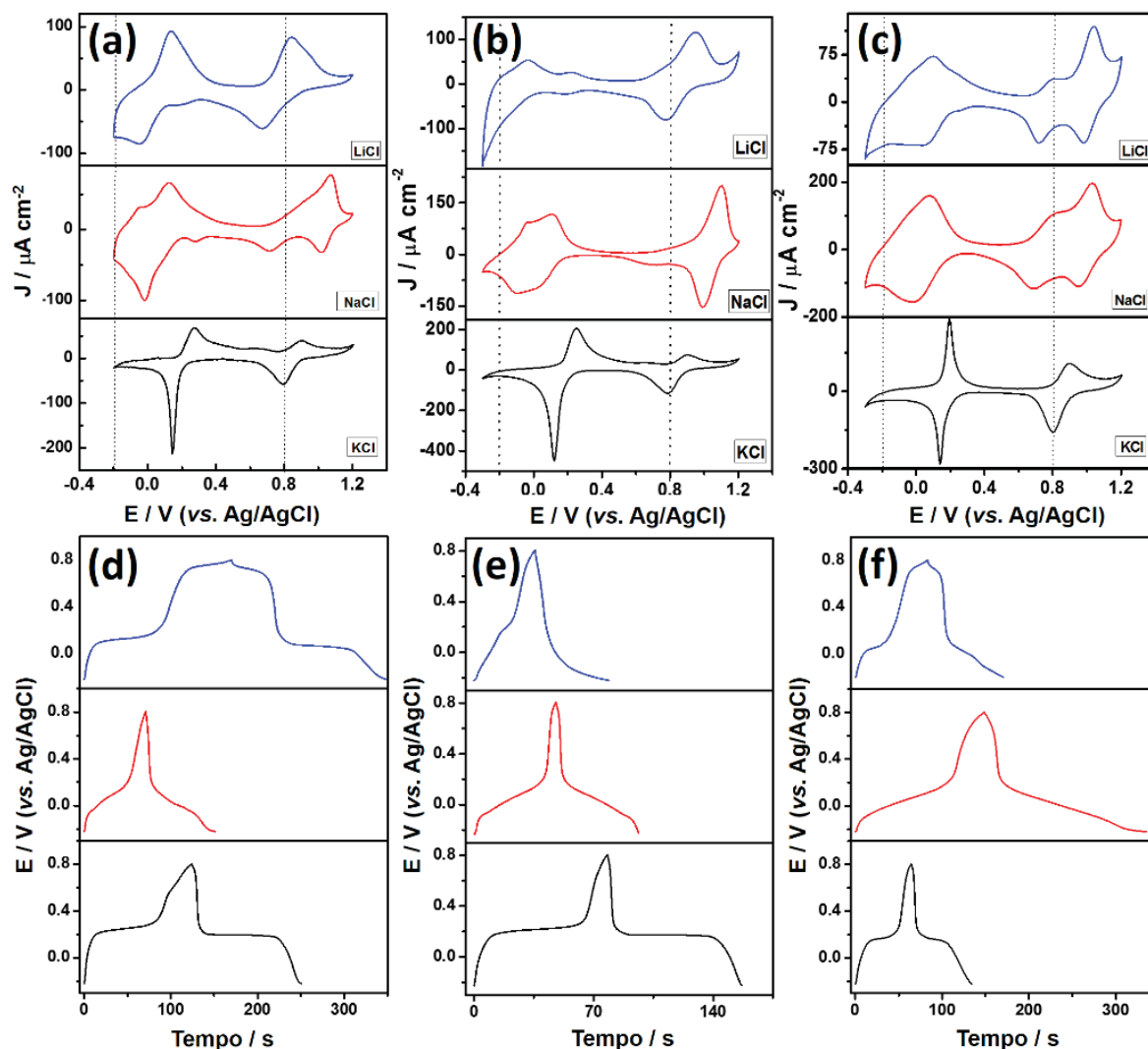


FIGURA 71 – Voltametrias cíclicas e curvas de carga e descarga nos eletrólitos KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul) dos filmes (a,d) NFeAPK, (b,e) NFeAPNa e (c,f) NFeAPLi. Vel. de varredura: 50 mV s^{-1} . Densidade de corrente: $0,7 \text{ A g}^{-1}$. As linhas tracejadas indicam os potenciais de corte das curvas de CD.

A FIGURA 72 apresenta as voltametrias e respectivas curvas CD para os compósitos NFePRK e NCoHCFeK nos três eletrólitos avaliados. Novamente, os perfis CD relacionam-se diretamente aos dados de voltametria cíclica, com patamares mais ou menos definidos de acordo com os processos redox. No caso do filme NCoHCFeK, ocorre também uma sobreposição desses processos, fazendo com que os platôs não sejam definidos não tanto pela velocidade de inserção dos cátions, mas sim pela presença de mais de um processo. Os potenciais de corte destas medidas também foram mantidos fixos em -0.2 e 0.5 V para o NFePRK e -0.2 e 1.0 V para o NCoHCFeK. Em nenhuma das curvas observam-se os processos de hidrólise nos potenciais definidos, indicando que os mesmos podem ser empregados sem problemas.

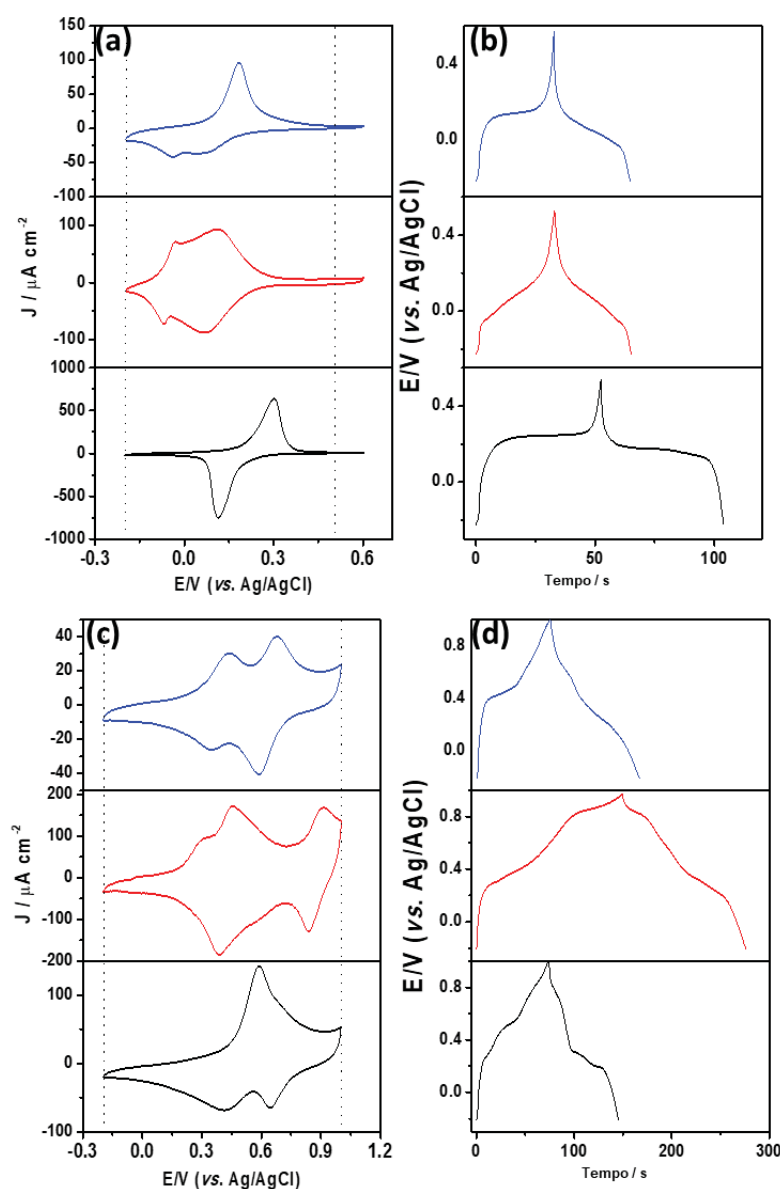


FIGURA 72 – Voltametrias cíclicas e curvas de carga e descarga nos eletrólitos KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul) dos filmes (a,b) NFePRK e (c,d) NCoHCFeK. Vel. de varredura: 50 mV s^{-1} . Densidade de corrente: $2,0 \text{ A g}^{-1}$.

Para o cálculo da capacidade específica dos compósitos, foi determinada a massa dos filmes de nanotubos de carbono. O procedimento realizado foi similar ao para os compósitos da síntese química na interface L/L, onde os filmes foram depositados em substratos previamente pesados, secos, e pesados novamente. A normalização dos dados das curvas de CD pela massa do filme de NTC é uma aproximação da capacidade, visto que, pelo método de preparo dos compósitos, não se pode obter a massa total do material (NTC+HCM). A determinação da quantidade de HCM pela carga do pico na voltametria cíclica é uma aproximação com muitos erros associados, uma vez que leva em consideração apenas o material eletroquimicamente ativo e/ou acessível pelos cátions no filme, além de uma transferência de elétrons homogênea por todos esses sítios.^[210] Além disso, a massa molar dos HCM considera uma estrutura perfeita livre de defeitos ou água de hidratação, o que não ocorre na realidade, fazendo com que o cálculo de concentração superficial também seja aproximado.

O estudo da capacidade de taxa foi realizado para os filmes compósitos. Dentre os materiais estudados, os compósitos do tipo NCoHCFe apresentaram as maiores capacidades. Além disso, por apresentarem maiores capacidades, foi possível estudá-los com maiores densidades de corrente em relação aos compósitos NFeAP e NFePR. A FIGURA 73 apresenta curvas CD para o compósito NCoHCFeNa obtidas em diferentes densidades de corrente, nos três eletrólitos avaliados. A medida que a densidade de corrente aumenta, o material perde capacidade de armazenar carga, devido à resistência interna do material, que limita a velocidade com que a entrada e saída dos cátions acontece. Se compararmos as curvas obtidas nos dois extremos (0,44 e 44,4 A g⁻¹), observamos que mesmo um aumento de 100 vezes na taxa de CD retém mais de 40% da capacidade em todos os três eletrólitos. Essa retenção de capacidade é excelente se comparada a outros cátodos baseados em AP e seus análogos, como por exemplo o trabalho de Yang e colaboradores, que descreveram um cátodo baseado em AP que retém 30% da capacidade com um aumento de apenas 5 vezes na taxa de CD^[265], ou Zhao e colaboradores que reportaram um cátodo de CoHCFe que retém 25% da capacidade com um aumento de 10 vezes na taxa de CD.^[266] Ainda deve ser considerada as altas taxas de descarga empregadas no trabalho, uma vez que usualmente utilizam-se taxas na ordem de mA g⁻¹, como é o caso dos trabalhos citados. Além do fator a retenção na capacidade de taxa, os próprios valores de capacidade são bastante significativos para essas taxas de descarga. Long e colaboradores, por exemplo, descrevem um análogo de AP baseado em manganês, capaz de reter 40% da capacidade com um aumento em 400 vezes na taxa de CD.^[267] Essas taxas, entretanto, foram de 0,012 A g⁻¹ a 4,8 A g⁻¹, rendendo capacidades de 120 e 45 mAh g⁻¹, respectivamente, em eletrólito orgânico, sistema que conhecidamente leva a capacidades maiores que sistemas aquosos. As capacidades para o compósito

NCoHCFeNa a $4,44 \text{ A g}^{-1}$ foram de 88 mAh g^{-1} (KCl), 105 mAh g^{-1} (NaCl) e 70 mAh g^{-1} (LiCl), e mesmo na maior taxa utilizada ($44,4 \text{ A g}^{-1}$) apresenta capacidades superiores às observadas por Long a $4,8 \text{ A g}^{-1}$. Bie e colaboradores testaram diferentes HCMs como cátodo de baterias orgânicas de íon sódio, atingindo valores de 128 mAh g^{-1} e 100 mAh g^{-1} a uma taxa de $0,03 \text{ A g}^{-1}$ para o AP e CoHCFe, respectivamente.^[268] Recentemente Zhang e colaboradores sintetizaram compósitos de NTC e CoHCFe e avaliaram seu comportamento como cátodo de baterias aquosas de íons sódio, demonstrando capacidade de $107,2 \text{ mAh g}^{-1}$ a $0,1 \text{ A g}^{-1}$ e 95 mAh g^{-1} a 5 A g^{-1} , com uma alta taxa de retenção de 88%.^[127]

Como já havia sido observado pelos dados de voltametria e estabilidade, as menores taxas de retenção ou valores de capacidade específica foram obtidos para as medidas realizadas em LiCl (pelos motivos já previamente discutidos), efeito mostrado na comparação da FIGURA 73d.

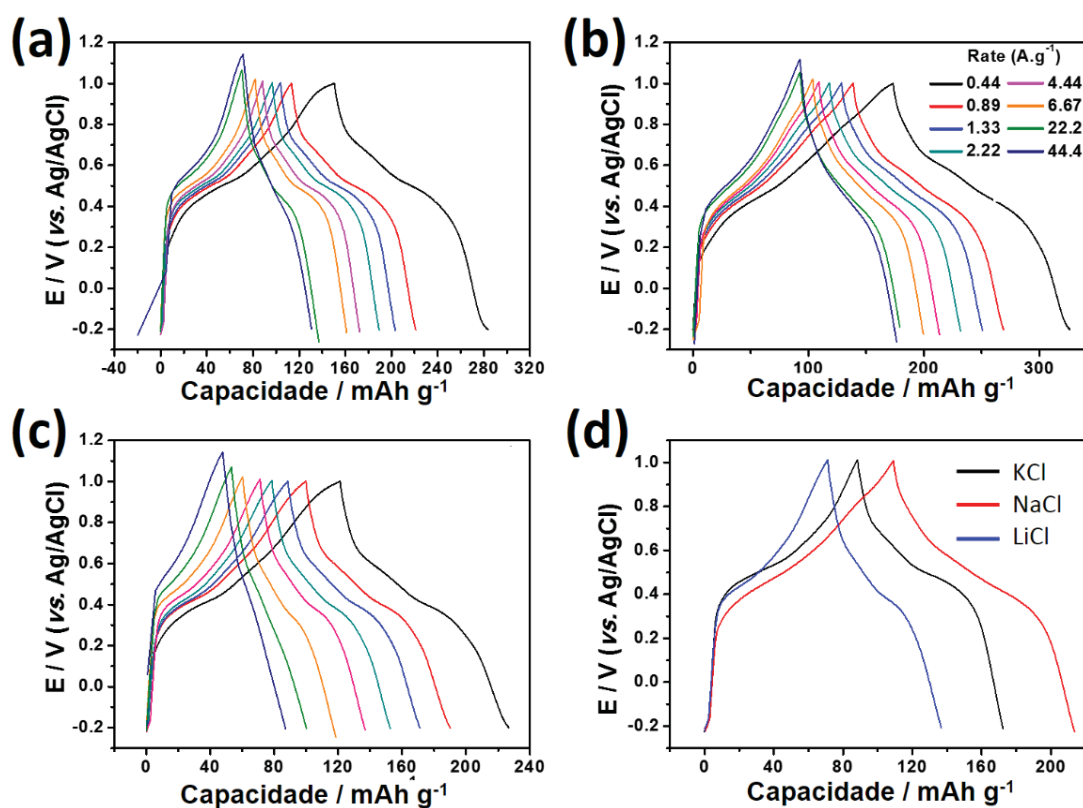


FIGURA 73 – Curvas de carga e descarga do compósito NCoHCFeNa em (a) KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, (b) NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (c) LiCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Comparação das curvas obtidas para os diferentes compósitos NCoHCFe em KCl a $4,44 \text{ A g}^{-1}$.

Na FIGURA 74 estão apresentadas as curvas de capacidade ao longo dos ciclos, aplicando-se diferentes densidades de corrente para os filmes NCoHCFe. Da mesma maneira que mostrado na FIGURA 73, ocorre uma variação da capacidade de acordo com a taxa de CD aplicada. Além disso, é possível observar a repetibilidade das medidas ao longo dos ciclos, onde as maiores variações ocorrendo a baixas taxas de descarga, onde os

processos são bastante lentos. O composto NCoHCFeLi apresenta as menores capacidades quando comparado aos outros. De forma semelhante, NCoHCFeNa e NCoHCFeK apresentam as menores capacidades quando em LiCl, mostrando que a presença do Li^+ não é um bom meio para a utilização dos compostos como cátodos de bateria. Isso demonstra que o cátion da síntese dos materiais teve grande importância nas medidas de CD. De maneira geral, os materiais mostram resultados muito bons para aplicação como cátodos de baterias aquosas de íon sódio e potássio, dados os altos valores de capacidade observados nesses meios.

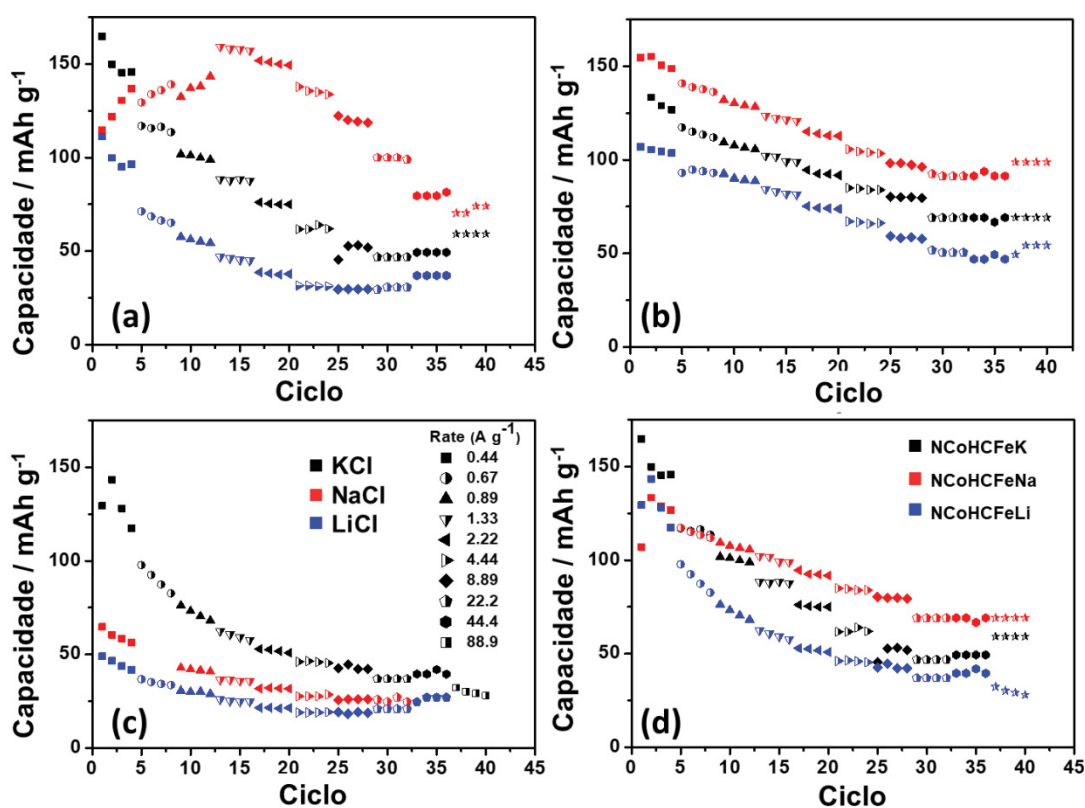


FIGURA 74 – Repetibilidade das medidas de capacidade ao longo dos ciclos em diferentes densidades de corrente para os compostos (a) NCoHCFeK, (b) NCoHCFeNa e (c) NCoHCFeLi em KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul). (d) comparação das curvas obtidas em KCl para os três diferentes filmes.

A FIGURA 75 resume os dados de repetibilidade nos diferentes eletrólitos para cada composto, mostrando como a capacidade se comporta em relação à densidade de carga aplicada. O filme NCoHCFeNa apresentou o perfil mais estável, variando 50 mAhg⁻¹ enquanto a taxa de descarga variou mais de 200%, de 0.44 para 89.9 A g⁻¹ nos três eletrólitos. Isso mostra que o material permite um processo de intercalação e de-intercalação bastante rápido, tendo menor dependência com o tipo de cátion inserido. Esse efeito poderia ser atribuído a uma estrutura alargada pela presença de defeitos, conforme discutido nos perfis voltamétricos e dados de DRX. Diferentemente, ambos NCoHCFeK e NCoHCFeLi tiveram respostas mais dependentes do meio empregado, com menor retenção

de capacidade com a variação da densidade de carga, indicando que o processo de intercalação é mais dificultado nestes compósitos.

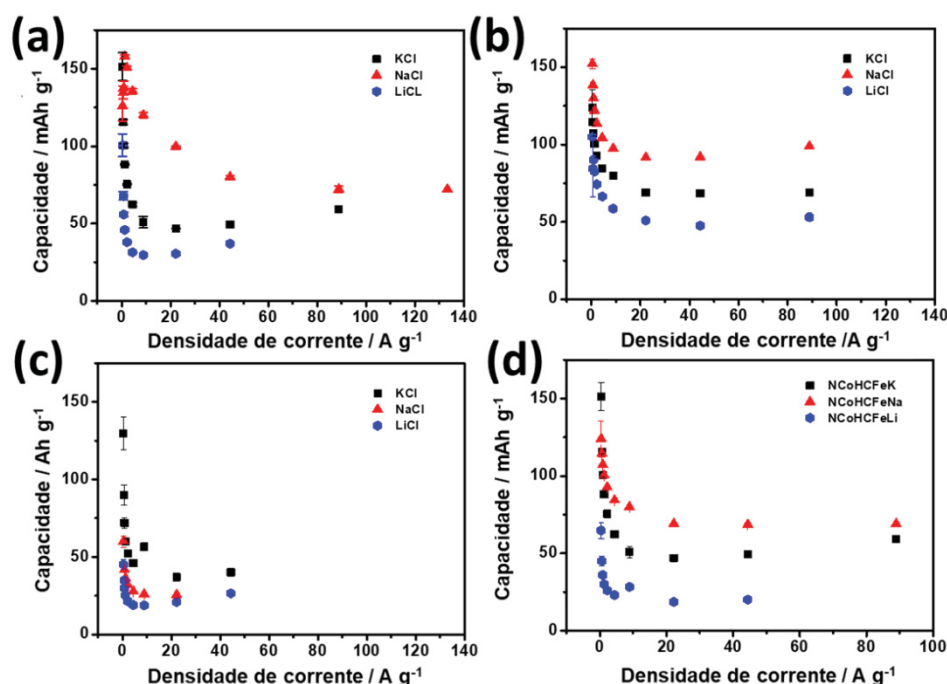


FIGURA 75 – Capacidade média em função da densidade de corrente aplicada para os filmes (a) NCoHCFeK, (b) NCoHCFeNa e (c) NCoHCFeLi em KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul). (d) Comparação das curvas obtidas em KCl para os três filmes.

Além dos dados de capacidade, é necessário avaliar os materiais para bateria com relação à sua estabilidade ao longo dos ciclos de carga e descarga, uma vez que se espera que uma bateria recarregável suporte ser carregada e descarregada diversas vezes, sem perder sua eficiência. Todos os compósitos NTC/(A)AP foram submetidos a testes de estabilidade nos três eletrólitos por dois mil ciclos de carga e descarga. As janelas foram escolhidas de acordo com o perfil observado anteriormente nos testes iniciais. Na FIGURA 76 encontram-se as curvas de estabilidade para todos os compósitos nos três eletrólitos. Observa-se primeiramente que, comparando-se a carga com a descarga, os dois processos têm estabilidades similares, com curvas sobrepostas em quase todos os estudos, apresentando eficiências coulômbicas próximas ou iguais a 100%. Novamente percebe-se que no geral, os compósitos formados com LiCl (NFePLi, NFePRLi e NCoHCFeLi) são os que apresentam menor estabilidade ao longo dos dois mil ciclos. Os outros compósitos apresentaram estabilidades bastante variadas nos sistemas estudados. Os compósitos do tipo NFePR apresentaram boa estabilidade em KCl, mantendo cerca de 60% da capacidade inicial em todos os três compósitos e boa estabilidade em NaCl para os compósitos NFePRK e NFePRNa. Destaca-se a estabilidade apresentada pelos compósitos NFeAPK e

NFeAPNa em KCl, que mantiveram de 85 a 90% da capacidade inicial, ao final de dois mil ciclos de CD. Os compósitos do tipo NCoHCFe tiveram estabilidades intermediárias, mantendo uma média de 40 a 50% de estabilidade, com destaque apenas para o filme NCoHCFeK em NaCl, com 90% de retenção da capacidade. Apesar dos diferentes comportamentos verificados ao longo de dois mil ciclos de carga e descarga, o que deve ser levado em conta é, também, a capacidade apresentada pelo material. Na TABELA 7 estão apresentados os dados de capacidade do primeiro e último ciclo de estabilidade.

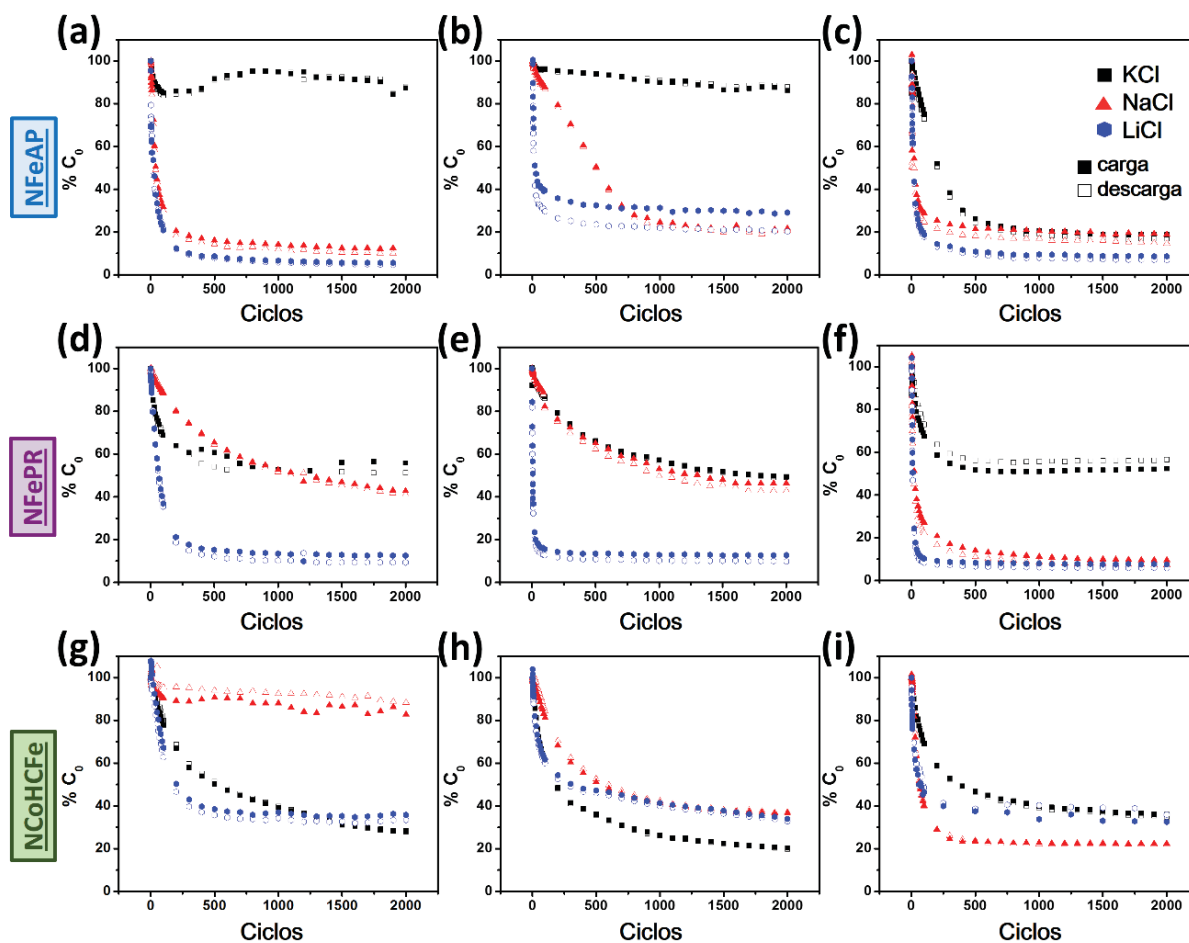


FIGURA 76 – Curvas de estabilidade da capacidade da carga (símbolo cheio) e descarga (símbolo vazio) ao longo de 2 mil ciclos de carga e descarga para os compósitos (a) NFeAPK, (b) NFeAPNa, (c) NFeAPLi, (d) NFePRK, (e) NFePRNa, (f) NFePRLi, (g) NCoHCFeK, (h) NCoHCFeNa e (i) NCoHCFeLi em KCl (preto), NaCl (vermelho) e LiCl (azul).

Apesar de alguns compósitos do tipo NFePR e NFeAP terem apresentado boas estabilidades em alguns eletrólitos, seus valores de capacidade são bastante inferiores aos dos compósitos NCoHCFe. Assim, mesmo com uma perda de 50% da capacidade inicial, os compósitos NCoHCFeK e NCoHCFeNa apresentam capacidades superiores a qualquer outras apresentadas pelos outros tipos de compósitos. Outro comportamento a ser notado é a estabilização da capacidade após cerca de 100 ciclos de CD. Isso mostra que ao longo

das primeiras medidas, os materiais sofrem algum tipo de alteração estrutural, que estabiliza após alguns processos, dessa forma, seria possível avaliar algum tipo de pré tratamento para a estabilização do sinal antes de seu uso como cátodo, tornando o sinal mais estável ao longo dos ciclos.

TABELA 7 – Dados de capacidade (mAh g^{-1}) do primeiro e último (2 mil) ciclo de carga e descarga do estudo de estabilidade dos compósitos NTC/(A)AP nos três diferentes eletrólitos.

Capacidade / mAh g^{-1}						
ciclo	NFeAPK		NFeAPNa		NFeAPLi	
	1º	2×10^3	1º	2×10^3	1º	2×10^3
KCl	23.5	21.2	32.0	27.5	12.8	2.2
NaCl	15.0	1.55	20.1	3.7	34.6	2.3
LiCl	32.7	1.5	8	1.9	11.6	2.0
ciclo	NFePRK		NFePRNa		NFePRLi	
	1º	2×10^3	1º	2×10^3	1º	2×10^3
KCl	27.6	9.66	7.0	3.8	8.2	4.2
NaCl	17.3	7.9	16.1	3.0	26.0	2.0
LiCl	17.4	1.6	11.0	1.2	18.0	1.2
ciclo	NCoHCFeK		NCoHCFeNa		NCoHCFeLi	
	1º	2×10^3	1º	2×10^3	1º	2×10^3
KCl	75.4	21.3	92.3	15.7	26.1	5.8
NaCl	150.5	124.9	113.4	42.0	15.9	3.7
LiCl	33.4	32.6	74.3	22.3	10.7	3.8

Para ilustrar as diferenças de performances obtidas para os compósitos sintetizados, a FIGURA 77 resume os dados de capacidade obtidos para todos os filmes a uma taxa de descarga de $0,67 \text{ A g}^{-1}$. Fica clara a diferença de capacidade dos compósitos NCoHCFeNa e NCoHCFeK para com os demais. Os valores obtidos para esses materiais mostram-se bastante promissores, principalmente pela estabilidade apresentada em alguns meios, que não é comumente observado para HCM. Como comparação, Takashi e colaboradores descrevem um cátodo de CoHCFe saturado de Na^+ para bateria de íon- Na^+ que apresenta em torno de 135 mAh g^{-1} porém após 100 ciclos de CD, a capacidade cai

para 80 mAh g^{-1} . Lee e colaboradores reportam um análogo de zinco que apresenta 60 mAh g^{-1} , mas sua estabilidade avaliada apenas por 50 ciclos.^[79] Wang e colaboradores descrevem um análogo misto de cobalto e níquel com 80 mAh g^{-1} a 1 A g^{-1} com 75% de estabilidade ao longo de mil ciclos de CD em NaNO_3 .^[269] No trabalho de Lee e colaboradores, um análogo de vanádio é avaliado em íons sódio, apresentando 91 mAh g^{-1} a uma taxa de $0,11 \text{ A g}^{-1}$ retendo 60% da capacidade ao final de 250 ciclos.^[270] No caso dos compósitos com AP apresentados nesse trabalho, apesar dos valores mais baixos, eles ainda se encontram na faixa reportada para esse material, indo de 20 até cerca de 70 mAh g^{-1} , porém com taxas de descarga inferiores a 100 mA g^{-1} .^[57, 87, 271] Para os filmes NFePR, o resultado é ainda mais surpreendente, visto que não há relatos do emprego do PR como material para bateria.

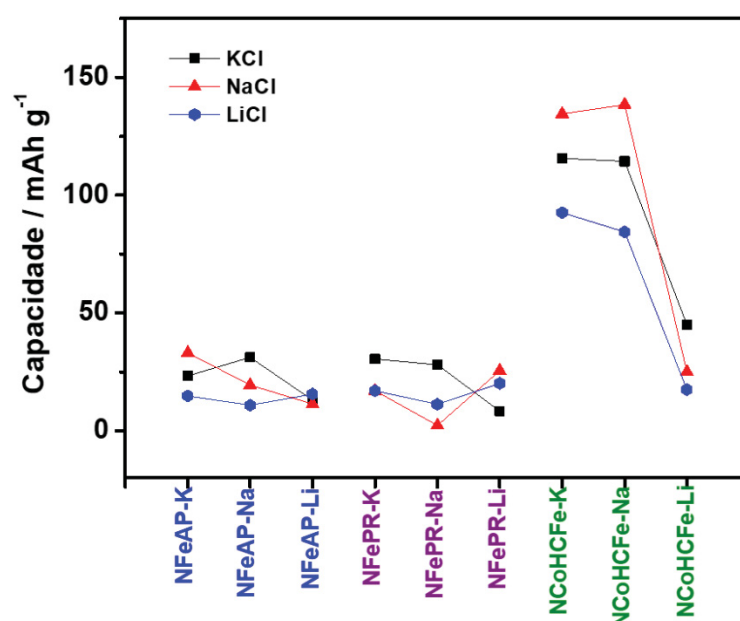


FIGURA 77 – Dados de capacidade para todos os compósitos NTC/(A)AP nos três eletrólitos estudados. Densidade de corrente: $0,67 \text{ A g}^{-1}$.

4.7. DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA BASEADOS EM FILMES NTC/(A)AP

Com o objetivo de construir baterias com os compósitos do tipo NTC/(A)AP sobre ITO, primeiramente foram preparados filmes de materiais a serem avaliados como ânodos, uma vez que os HCM estudados nesse trabalho apresentam potenciais próprios para aplicação como cátodos.

Materiais adequados para aplicação como ânodo de baterias devem apresentar uma faixa de potencial de trabalho entre -1.5 e 0.0 V (vs. Ag/AgCl). Nesse sentido estruturas

de carbono vem sendo largamente utilizadas como material eletródico de dispositivos de armazenamento de energia, sejam capacitores, baterias ou híbridos, devido a ampla faixa de propriedades elétricas, baixo custo e alta área superficial. Entretanto, as estruturas de carbono por si só apresentam apenas comportamento capacitivo, que limita a sua capacitância específica à sua área superficial, como observado nas baterias do tipo *coin cell* construídas anteriormente. No caso das baterias, a ausência de processos faradaicos no eletrodo negativo exige uma maior massa do material para o balanço de carga, prejudicando o desempenho final do dispositivo. Nesse contexto, é interessante a combinação das estruturas de carbono com outros materiais que apresentem processos redox na faixa de potencial negativa. Óxidos de metais de transição apresentam uma alta capacidade específica teórica e operam em uma larga faixa de potencial, sendo amplamente empregados como ânodos em LIBs. Entretanto, a maioria desses óxidos apresenta baixa estabilidade operacional devido a processos de expansão e agregação de partículas, além de baixa condutividade.^[272-274] Dessa forma, a combinação de estruturas de carbono com óxidos metálicos permite unir as características condutoras e estabilidade do primeiro com as propriedades redox do segundo, otimizando a performance do eletrodo.^[275, 276] É reportado que o encapsulamento das partículas diminui drasticamente os efeitos de expansão e agregação, além de permitir a sua estabilização em tamanhos nanométricos, intensificando sua resposta eletroquímica.^[277, 278] A grande maioria desses estudos, porém, são em baterias não aquosas, havendo ainda muito a explorar no que diz respeito a sua performance em meios aquosos.

No GQM foi desenvolvida a rota de síntese de NTCs preenchidos com espécies de cobalto (NTC-Co) utilizados neste trabalho. Como subprodutos de síntese, são geradas diferentes amostras constituídas de espécies de carbono, cobalto metálico e óxido de cobalto.^[169] Nessas amostras (denominadas C/Co), as partículas de cobalto encontram-se em tamanhos nano ou micrométricos (dependendo da amostra) e encapsuladas por espécies de carbono em diferentes arranjos similares a estruturas *core shell*. Dada a potencialidade desses materiais para aplicação em baterias, os mesmos foram avaliados como eletrodos negativos.

As amostras foram processadas pelo sistema interfacial da mesma maneira que os filmes de NTCs. Otimizações com relação à concentração da dispersão, solvente, tempo e amplitude de ultrassom foram realizadas de forma a se obter os filmes mais contínuos e homogêneos. Os dados apresentados aqui referem-se aos filmes nas condições otimizadas para cada amostra. Quatro amostras distintas foram analisadas, referentes a cada uma das regiões de síntese do NTC-Co, denominadas F1, F2-2, F2-3 e EX. A FIGURA 78a apresenta a fotografia dos filmes em condições otimizadas.

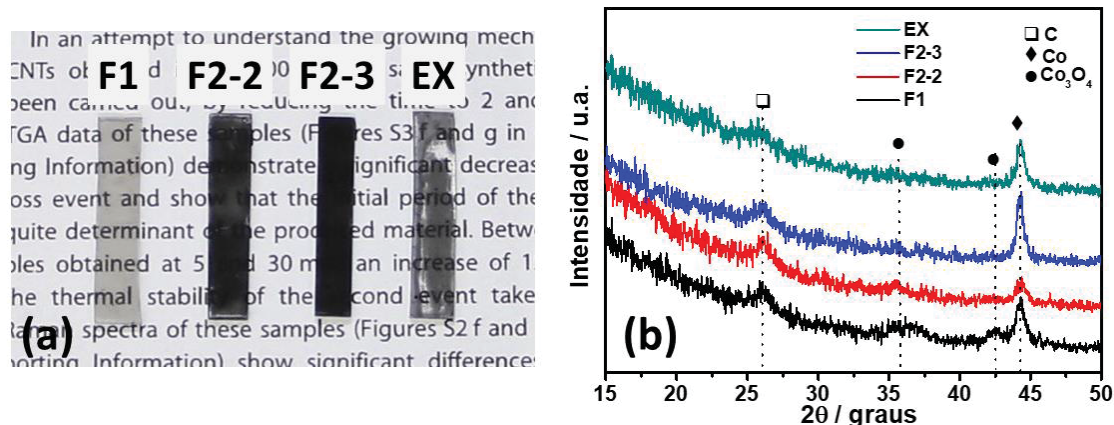


FIGURA 78 – (a) fotografias e (b) difratogramas de raios X dos filmes do tipo C/Co.

Observa-se uma grande homogeneidade para as amostras F1, F2-2 e F2-3, entretanto a transmitância dos filmes é bastante distinta. Todos os filmes foram processados com a mesma massa inicial de material ($0,075 \text{ g L}^{-1}$) porém observou-se que ao se aumentar a quantidade de material disperso, a amostra F1 tende a formar mais filme, enquanto as amostras F2-2 e F2-3 formam filmes mais grossos. A amostra EX não pode ser processada adequadamente na forma de filmes contínuos em qualquer uma das condições testadas, apresentando aglomerados e rachaduras pelo substrato. Ao longo das caracterizações, os filmes mostraram as mesmas características já detalhadas em trabalho anterior, com características de mistura de carbono amorfo e sp^2 , espécies de cobalto metálico e óxido de cobalto, conforme representado pelo DRX.

A morfologia dos filmes formados foi avaliada por imagens de MEV (FIGURA 79). Através do detector de elétron retroespalhado é possível diferenciar claramente as regiões que apresentam carbono e cobalto pelas variações de contraste. De maneira geral, as amostras são caracterizadas por diferentes tipos de aglomerados de partículas de cobalto envoltas por espécies de carbono. Em algumas amostras, ocorre a presença de NTCs uma vez que esses materiais são subprodutos da síntese NTC-Co. Dentre as amostras, a F1 apresenta as menores partículas de cobalto, distribuídas uniformemente em grandes esferas de carbono, conforme apresentado no detalhe da FIGURA 79b. Essa morfologia favorece uma maior área superficial e consequentemente maior área ativa para o filme.

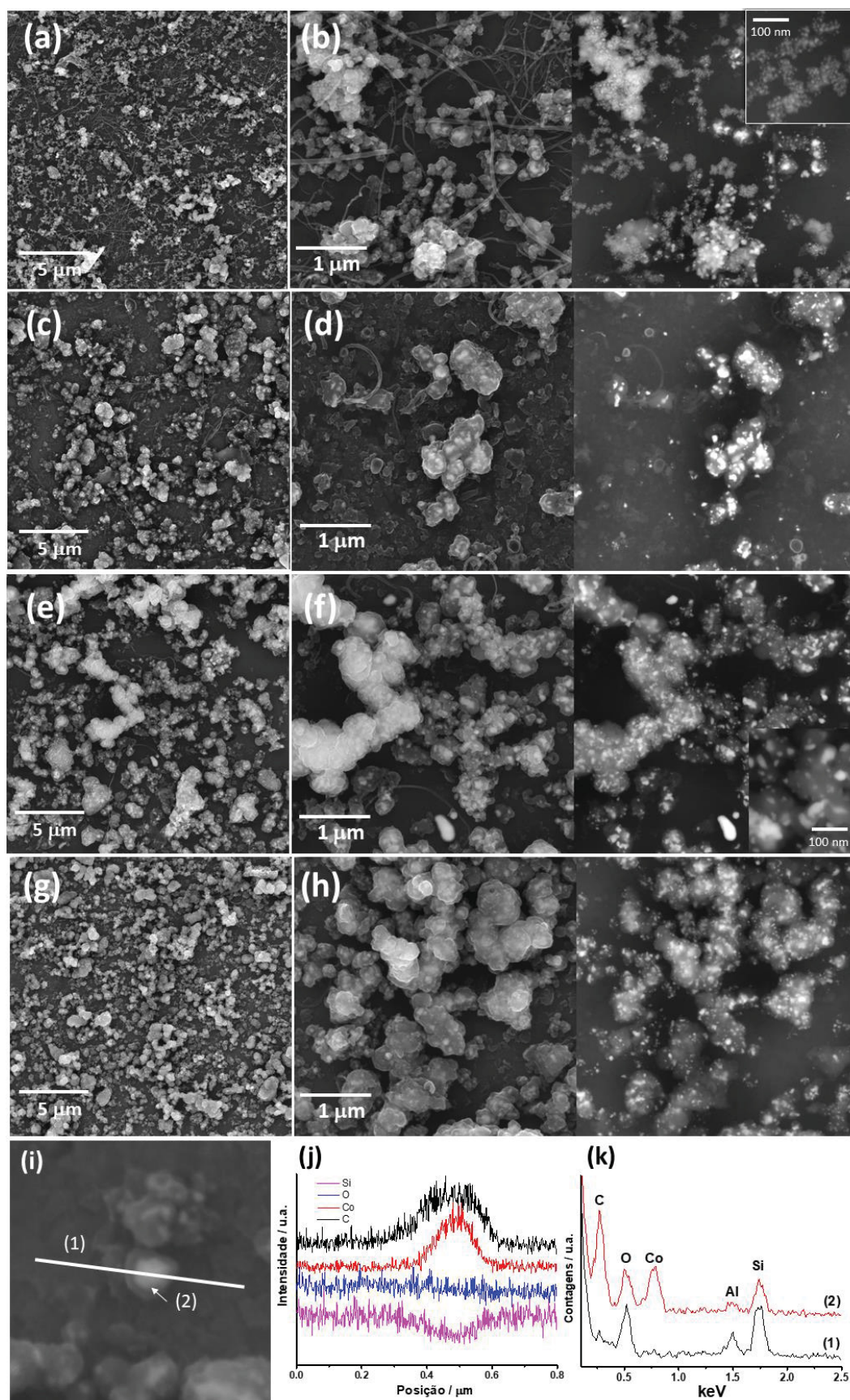


FIGURA 79 – Imagens de MEV com detector de elétron secundário (a,c,e,g) e retroespalhado (b,d,f,h) dos filmes F1 (a,b,i), F2-2 (c,d), F2-3 (e,f) e EX (g,h). (j) varredura de linha e (k) espectro de EDS da imagem (i).

A resposta eletroquímica dos filmes foi avaliada por voltametria cíclica em diferentes eletrólitos, conforme apresentado na FIGURA 80.

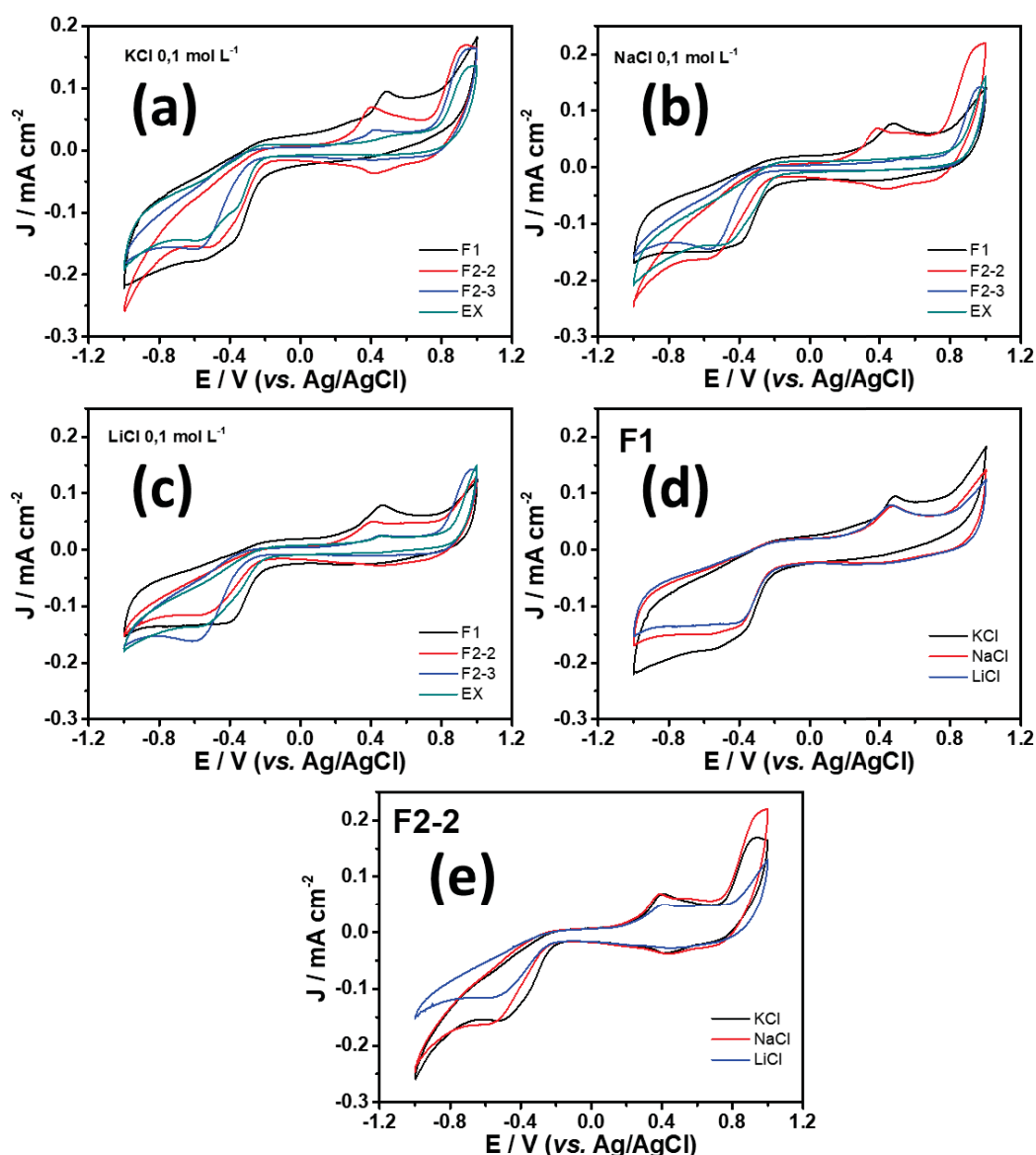


FIGURA 80 – Voltametrias cíclicas em (a) KCl, (b) NaCl e (c) LiCl 0,1 mol L⁻¹ dos diferentes filmes C/Co. Filme F1 (d) e F2-2 (e) nos diferentes eletrólitos.

O cobalto, assim como outros óxidos metálicos, apresenta processos redox e de intercalação bastante dependentes do pH. A formação do óxi-hidróxido de cobalto - CoO(OH) – muito utilizado em aplicações de bateria é formado apenas em pHs acima de 8, porém a instabilidade dos HCMs em pHs básicos previne sua aplicação nessa faixa. Na faixa de pH utilizado (6-7) os processos observados referem-se às transições de Co, CoO e Co₃O₄. Dentre os materiais avaliados, os filmes F1 e F2-2 exibem as maiores densidades de corrente. Esses filmes tiveram suas massas avaliadas através do processo de pesagem e secagem, apresentando valores de 4,7 µg cm⁻² para F1 e 23,2 µg cm⁻² para F2-2. A maior

massa para o filme F2-2 era esperada dada as características apresentadas nas fotografias. Dessa maneira, fica evidente que o filme F1 possui maior área ativa por área e massa de filme, característica extremamente desejada para aplicações em bateria.

O comportamento dos filmes em respeito a filmes NCoHCFeK foi avaliado em NaCl 0,1 mol L⁻¹. A FIGURA 81a mostra os voltamogramas do filme composto com os diferentes eletrodos. Assim como observado no sistema anterior, há uma queda significativa da corrente dos processos redox quando transportado para o sistema de 2 eletrodos. Ocorre também um alargamento, principalmente no sentido catódico, quando ocorre a desintercalação dos cátions no contra eletrodo, indicando que esse processo é dificultado.

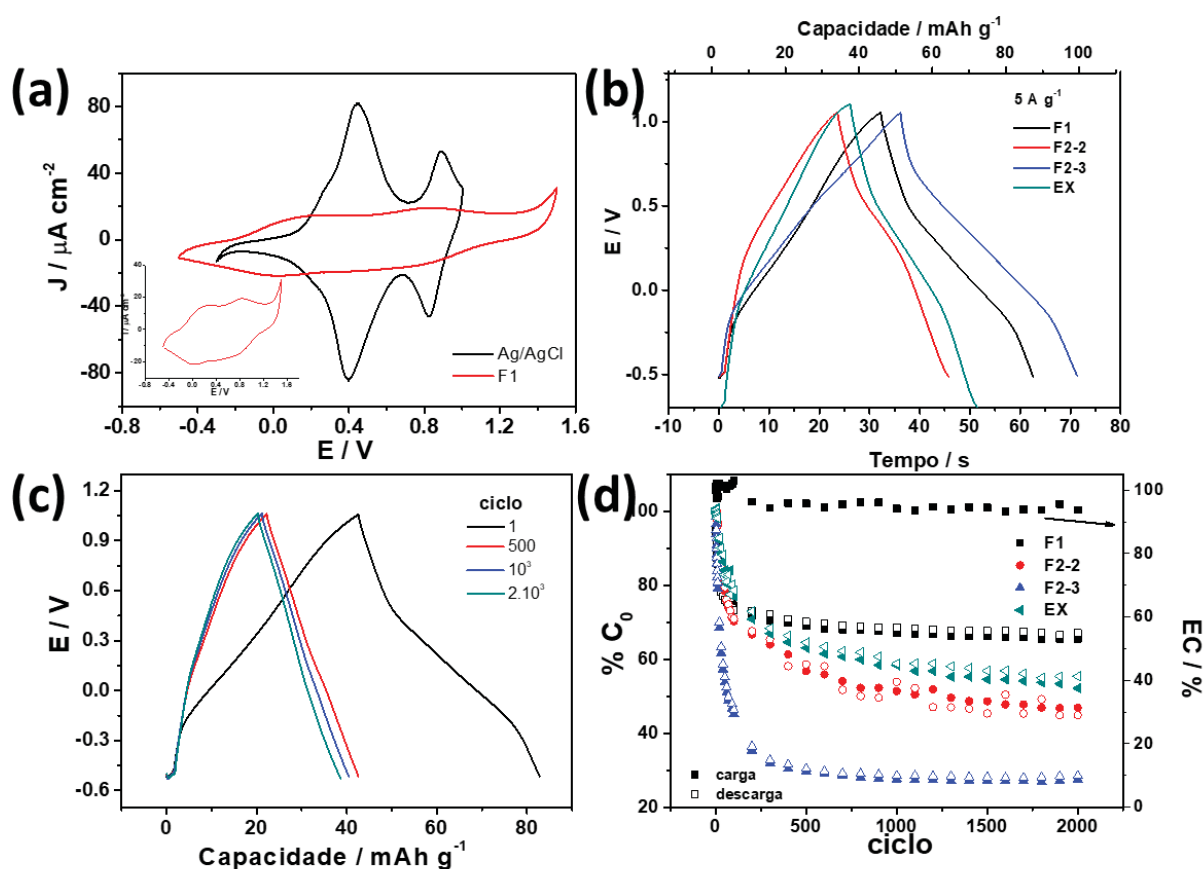


FIGURA 81 – (a) Voltametria cíclica do filme NCoHCFeK com ERef Ag/AgCl (preto) e F1 (vermelho). (b) curvas de CD de filmes NCoHCFeK contra diferentes filmes C/Co a uma taxa de 5 A g⁻¹. (c) Curvas CD em diferentes ciclos do filme NCoHCFeK contra um filme F1. (d) estabilidade de filmes NCoHCFeK com diferentes filmes C/Co a 5 A g⁻¹ e eficiência coulombica com o ânodo F1.

O perfil de CD dos filmes com os diferentes ânodos mostrou uma diminuição da capacidade do filme em relação ao sistema convencional de 3 eletrodos, de 130 mAh g⁻¹ para 50 mAh g⁻¹, esperado pelo comportamento observado pelos voltamogramas. Quando avaliados ao longo de ciclos de carga e descarga, observa-se um rápido decaimento da capacidade nos 100 primeiros ciclos e posterior estabilização, de forma análoga ao

demonstrado para os filmes NCoHCFe em sistema de meia cela. Todos os filmes apresentaram um perfil similar de reversibilidade dos processos, com eficiências coulômbicas em torno de 100 % ao longo de todos os ciclos. Dentre os materiais avaliados, o filme F1 apresentou a melhor combinação de capacidade e estabilidade, dessa forma, dispositivos foram construídos utilizando esse material como ânodo.

O dispositivo foi montado utilizando-se um separador de PDMS onde foi recortada uma janela de 1,0x0,5 cm dentro da qual foi pingado um volume de eletrólito (NaCl 0,5 mol L⁻¹) suficiente para preencher todo o espaço entre os eletrodos. Primeiramente a janela foi colada sobre um dos eletrodos com o próprio PDMS recém preparado. Após o tempo de cura, o eletrólito foi pingado e o outro eletrodo foi fixado também com PDMS, com um deslocamento na posição para possibilitar a conexão dos contatos elétricos. O dispositivo foi seco em temperatura ambiente para evitar a formação de bolhas. A FIGURA 82 mostra o esquema de montagem do dispositivo, bem como fotos dos eletrodos e do dispositivo final. Observa-se que a bateria produzida apresenta transparência, característica esta não explorada neste trabalho. Entretanto, um dispositivo de armazenamento de energia transparente amplia a gama de aplicações possíveis, permitindo futuros estudos dessa característica. As medidas de CD mostram uma boa correlação com o comportamento observado em solução, apesar de platôs pouco definidos. Os valores de capacidade mostrados na FIGURA 82f foram normalizados pela massa do cátodo, atingindo valores de 41 mAh g⁻¹, bastante próximos dos valores avaliados inicialmente em solução. Esse comportamento foi mantido ao longo dos 2 mil ciclos de CD, indicando uma excelente estabilidade do dispositivo. Nas condições avaliadas, a bateria NCoHCFeK/F1 apresentou densidade de energia de 53,3 Wh kg⁻¹ 3,2 kW kg⁻¹. Assim como para o AP, não são encontrados muitos trabalhos com dispositivos completos em eletrólitos aquosos para o CoHCFe. Zhao e colaboradores descrevem um sistema contendo uma mistura de CoHCFe e Super P e grafeno reduzido modificado com carbono negro em NaSO₄. O dispositivo apresentou capacidades de 55 mAh g⁻¹ a 10 A g⁻¹ e densidade de energia e potência de 34.4 Wh kg⁻¹ e 2.5 kW kg⁻¹, respectivamente.^[266] No trabalho de Zhang, o compósito NTC/CoHCFe foi combinado a eletrodos de Zn para intercalação simultânea de Na⁺ e Zn⁺, atingindo capacidades de 92.9 mAh g⁻¹ a 0.1 A g⁻¹ e densidades de energia e potência de 107.1 Wh kg⁻¹ e 7,87 kW kg⁻¹, respectivamente.^[127]

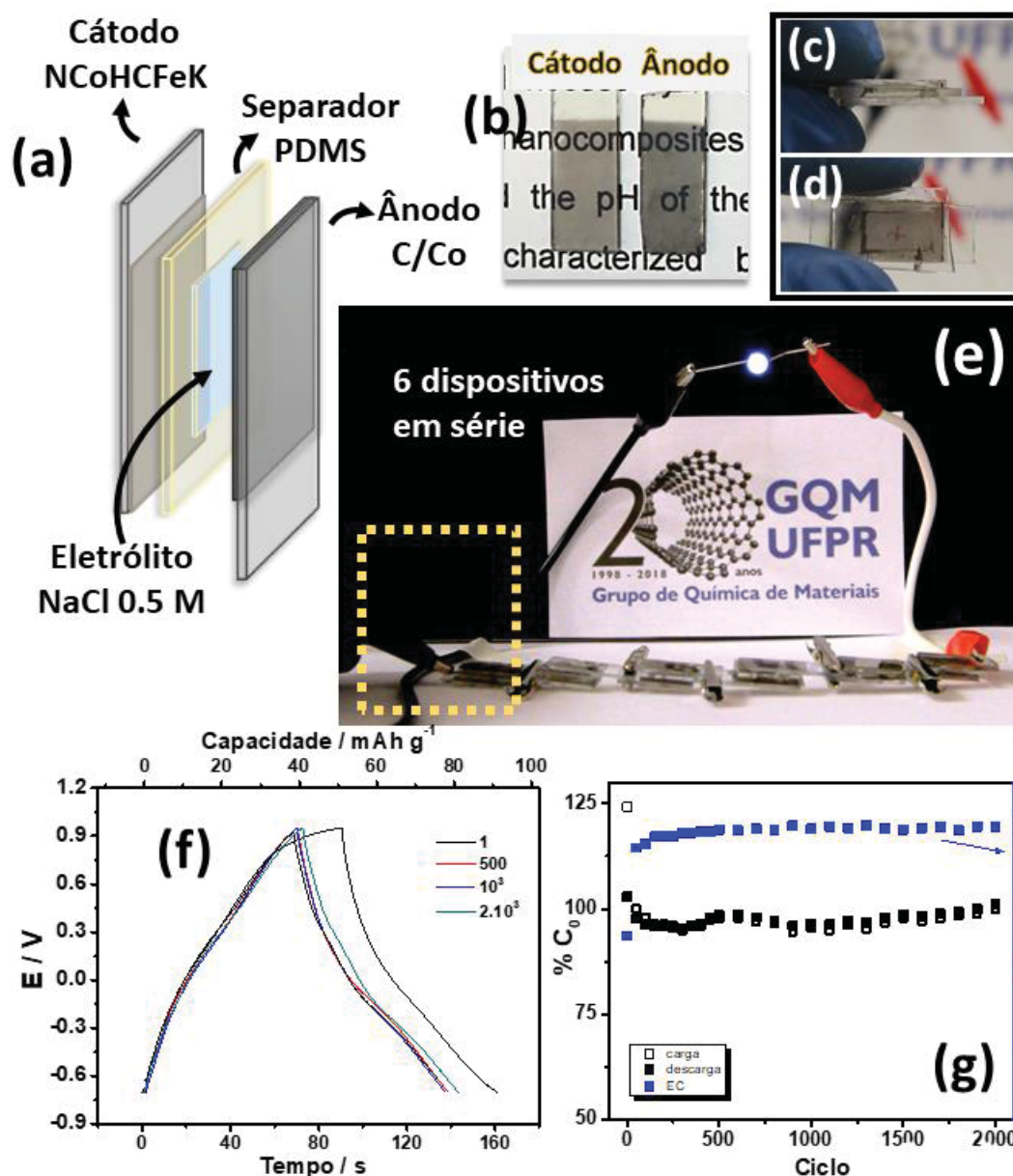


FIGURA 82 – (a) Esquema da montagem do dispositivo NCoHCFeK/F1, (b) fotos dos filmes usados como cátodo e ânodo e do dispositivo vista lateral (c) e frontal (d). (e) Foto demonstrando o uso de 6 baterias em série para acender um LED. (f) Curvas de CD de um dispositivo em diferentes números de ciclo e (g) estabilidade do dispositivo ao longo de 2 mil ciclos de CD a 2 Ag⁻¹.

Os resultados apresentados aqui, demonstram a viabilidade de se empregar compósitos do tipo NCoHCFe como cátodos bem como materiais de carbono e óxidos metálicos como ânodos de baterias aquosas. A capacidade do dispositivo foi limitada pela capacidade do ânodo, levando à diminuição em relação ao desempenho de meia cela. Os materiais podem futuramente ser otimizados para essa aplicação, com tratamentos para remoção de impurezas, pré tratamentos eletroquímicos, entre outros. Assim como na síntese NTC-Co, a síntese NTC-Fe gera diversos tipos de amostras de compósitos de carbono e óxidos de ferro com potencial de aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, com vantagens de baixo custo e maior estabilidade em relação ao cobalto.^[231]

4.8. SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS NTC/TiO₂/(A)AP

Para que se utilize o AP e seus análogos como fotossensibilizante em uma célula de Grätzel, é necessário que esse seja combinado com um semicondutor de *bandgap* adequado, eficiente na recepção e transporte de elétrons, nesse caso o TiO₂. A interação entre o TiO₂ e o fotossensibilizante é um dos principais fatores que afetam a eficiência da DSSC. Na rota descrita pelo GQM, o (A)AP é sintetizado a partir de filmes de NTCs preenchidos, gerando compósitos NTC/(A)AP. A simples deposição de um filme de TiO₂ entre o ITO e o compósito não seria capaz de promover uma interação eficiente entre TiO₂ e (A)AP. A fim de se obter um material com esses componentes combinados, foram desenvolvidos filmes de compósitos do tipo NTC-Fe/TiO₂ sobre os quais foram depositados os HCMs. Considerando o método interfacial utilizado no preparo de filmes, duas abordagens foram utilizadas, uma em que o TiO₂ foi disperso junto com os NTCs na fase orgânica (NFe/TiO₂org) e outra em que os componentes foram dispersos separadamente em fases distintas, NTC em tolueno e TiO₂ em água (NFe/TiO₂aq).

Para a formação dos compósitos com os HCMs, foram utilizadas as mesmas condições empregadas para os filmes do tipo NTC/(A)AP descritas na TABELA 1. Foram produzidos compósitos do tipo NFe/TiO₂/AP e NFe/TiO₂/PR com os dois diferentes filmes de NFe/TiO₂. A FIGURA 83 apresenta o 100º ciclo voltamétrico de cada um dos sistemas. Percebe-se que a densidade de corrente dos compósitos formados com o filme NFe/TiO₂aq é significativamente maior, principalmente para o AP, indicando maior formação de material. A corrente referente ao processo de formação do PR é bastante inferior a observada para compósitos do tipo NFePR, indicando que a formação do mesmo foi dificultada pela presença das nanopartículas de TiO₂. Deve-se destacar que a metodologia de modificação para se obter o compósito final do tipo NTC/TiO₂/(A)AP é bastante simples e rápida, podendo todas as etapas ser realizadas em algumas horas. Essa é uma grande vantagem quando comparada as metodologias usuais adotadas para a imobilização do fotossensibilizante sobre as partículas de TiO₂ que muitas vezes requerem etapas de pré-tratamento com TiCl₄ e processos de adsorção de mais de 24 h.^[279-281] A ausência de outros processos redox além dos usuais para o AP e PR indica que não é formado nenhuma espécie de análogo com titânio nas condições empregadas, o que também evidencia uma boa interação das partículas de TiO₂ com os NTCs. Para confirmar esse comportamento, um filme contendo apenas TiO₂ foi submetido a voltametrias cíclicas nas mesmas condições de formação dos compósitos. Após 100 ciclos, nenhuma modificação no perfil voltamétrico é observada (FIGURA 83c), confirmando que o TiO₂ não participa na reação de formação dos HCMs. As imagens de MEV obtidas antes e depois dessa eletrodeposição (FIGURA 84) também confirmam que a presença do TiO₂ não permite a formação de outro análogo

nessas condições, uma vez que não houve qualquer alteração morfológica ou aparecimento de cubos característicos.

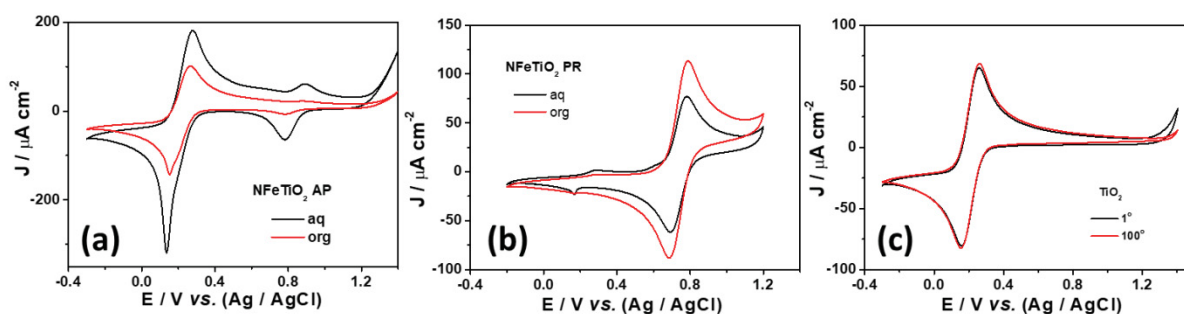


FIGURA 83 – 100º ciclo voltametrico de eletrodeposição dos compósitos (a) NFe/TiO₂/AP e (b) NFe/TiO₂/PR com os filmes NFe/TiO₂aq (preto) e NFe/TiO₂org (vermelho). (c) 1º e 100º ciclo voltametrico do filme TiO₂ aq em K₃[Fe(CN)₆] 1 mmol L⁻¹ e KCl 0,1 mol L⁻¹ pH7.

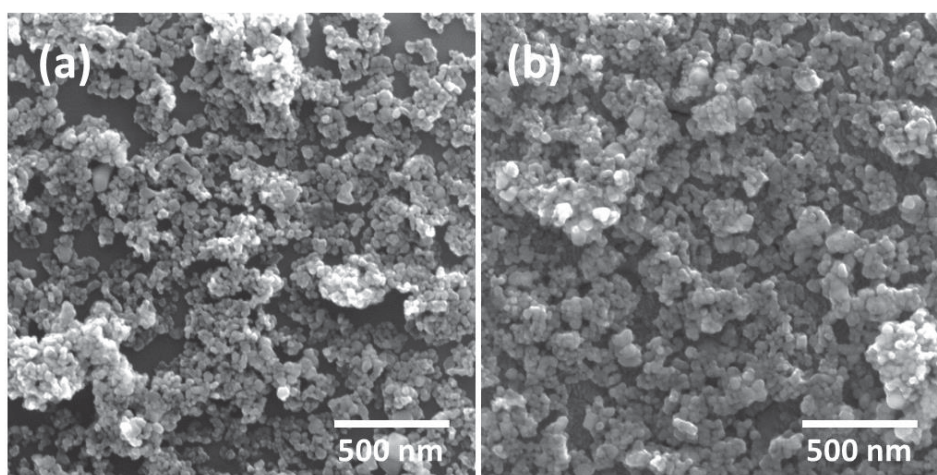


FIGURA 84 – Imagens de MEV antes (a) e depois (b) de um filme de TiO₂ ser submetido a 100 CVs em K₃[Fe(CN)₆] 1 mmol L⁻¹ e KCl 0,1 mol L⁻¹ pH7.

A morfologia e homogeneidade dos compósitos foi avaliada por imagens de MEV, apresentadas na FIGURA 85. Antes da eletrodeposição, nota-se claramente a presença de NTCs e TiO₂, o segundo na forma de pequenas partículas de maior contraste (brancas). Nas duas metodologias abordadas, percebe-se que o TiO₂ é o material dominante no filme com muito mais área ocupada por suas partículas do que os NTCs. Entretanto, a morfologia entre as duas metodologias é bastante distinta. O filme NFe/TiO₂aq apresenta ambos os materiais espalhados homogeneamente sobre o substrato, com nanotubos e nanopartículas de TiO₂ bem distribuídas, sem a presença de aglomerados desses materiais. Por outro lado, o filme NFe/TiO₂org apresenta uma segregação dos componentes, onde é possível observar diversos aglomerados de NTCs dispersos ao longo da massa de TiO₂ que domina o filme. Essas diferenças morfológicas podem ser associadas ao processo de dispersão e formação

dos filmes. O método de formação de filmes na interface L/L é baseado no balanço entre a tensão superficial entre os líquidos e a estabilidade da dispersão do material. Se a tensão superficial for alta o suficiente, e a dispersão apresentar baixa estabilidade, o material tende a migrar para a interface de modo a diminuir a energia do sistema. Na metodologia adotada, a interface água-tolueno apresenta uma alta tensão superficial, favorecendo a deposição do material na interface. Na abordagem do filme NFe/TiO₂aq, NTCs e TiO₂ são dispersos em fases distintas, e sua transferência para a interface depende majoritariamente da estabilidade de cada material em suas fases dispersantes. Na segunda abordagem, os materiais são dispersos na mesma fase, interferindo na estabilidade um do outro. Ao contrário dos NTCs, o TiO₂ tem uma boa interação com a água^[282, 283], assim, uma vez que as duas fases são postas em contato sob agitação, o TiO₂ é rapidamente transferido para a interface L/L, diminuindo a tensão entre água e tolueno. A nova interface criada pode diminuir a taxa de transferência dos NTCs para a interface, permitindo que a dispersão desestabilize e os NTCs se aglomerem, resultando na morfologia observada.

As diferenças morfológicas poderiam explicar as diferenças na formação do AP e PR. Uma vez que as espécies de dentro dos NTCs são necessárias para a formação dos compostos, os mesmos precisam estar disponíveis e acessíveis para reagir. No filme NFe/TiO₂aq, os materiais encontram-se homogeneamente distribuídos pelo substrato, facilmente promovendo o contato entre as espécies dentro e fora dos NTCs. Em contrapartida, o filme NFe/TiO₂org possui diversos aglomerados de NTCs, o que torna a área de contato menor e menos disponível para a saída das espécies de ferro e a deposição do HCMs sobre suas paredes, consequentemente diminuindo a quantidade de material formada. Nas imagens dos filmes compósitos, observa-se a deposição de um material com morfologia cúbica, característica desses (A)AP, ao longo de todo o filme, não somente sobre os NTCs, mas também sobre o TiO₂ em ambos os sistemas, o que é bastante interessante, uma vez que a formação de cubos sem contato com as paredes dos NTCs não ocorre nos filmes NTC/(A)AP. Comparando-se os filmes obtidos pelas duas rotas, observa-se que os cubos do filme NFe/TiO₂aq são mais bem definidos e aparecem em maior quantidade, principalmente no sistema com PR.

Considerando a aplicação visada para esses filmes (DSSCs), é preferível a melhor interação possível entre os materiais compósitos, uma vez que o fotossensibilizante será depositado sobre as paredes dos NTCs que deverá transportar as cargas para o TiO₂. Isso posto, a partir das morfologias observadas por MEV, o filme NFe/TiO₂aq mostra-se mais adequado a esse tipo de aplicação, com os materiais mais uniformemente distribuídos por toda sua extensão. Assim sendo, se optou por trabalhar apenas com o sistema NFe/TiO₂aq.

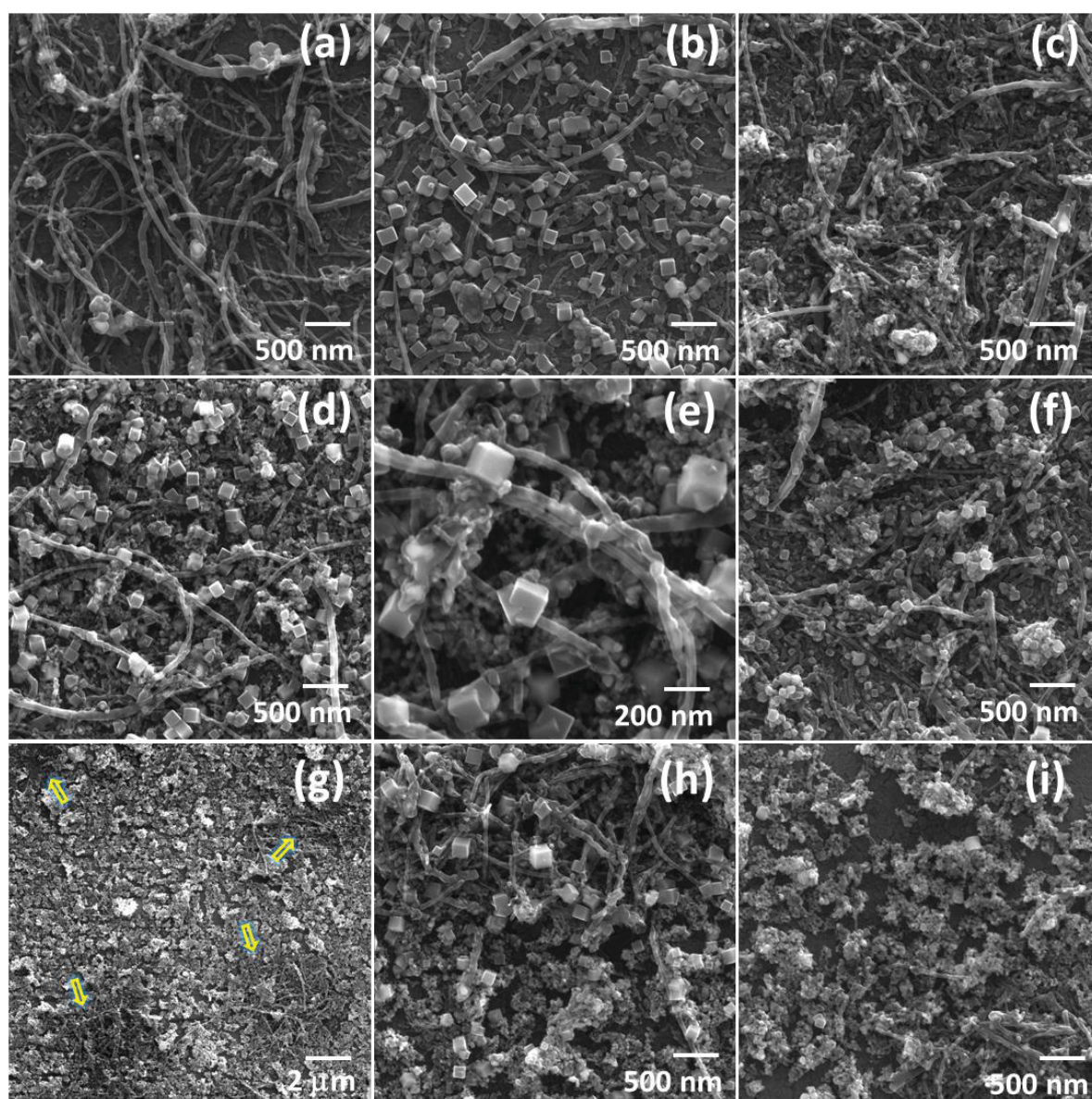


FIGURA 85: Imagens de MEV dos filmes (a) NFe, (b) NFeAP, (c) NFe/TiO₂aq, (d,e) NFe/TiO₂aq/AP, (f) NFe/TiO₂aq/PR, (g) NFe/TiO₂org, (h) NFe/TiO₂org/AP e (i) NFe/TiO₂org/PR.

Os filmes foram caracterizados por espectroscopia Raman, conforme apresentado na FIGURA 86a. Os filmes compósitos apresentam bandas características de seus materiais componentes. Comparando-se as bandas dos filmes compósitos com os NTCs, percebe-se um aumento da relação I_D/I_G (TABELA 8). Esse efeito indica uma maior quantidade de defeitos nos NTCs, que pode ser associada à presença tanto das nanopartículas de TiO₂ quanto dos HCMs sobre as paredes dos tubos. As bandas características do TiO₂ são observadas em todos os compósitos com modos da fase anatase em 400, 518 e 640 cm⁻¹ referentes a B_{1g}, A_{1g} + B_{1g} and E_g, respectivamente, e da fase rutilo em 449 (E_g) e 608 (A_{1g}) cm⁻¹.^[284] Após a eletrodeposição, os sinais dos modos do ligante ocorrem entre 2000 e 2200

cm^{-1} , como já discutido anteriormente. As bandas em baixa frequência dos modos $\nu(\text{M-L})$ também aparecem, apesar de se sobreporem com as bandas do TiO_2 .

Os espectros UV-Vis dos filmes compósitos antes da eletrodeposição foram adquiridos sobre substratos de quartzo para visualização dos sinais referentes aos NTCs e ao TiO_2 . Para os compósitos modificados com os HCMs, a região abaixo de 300 nm não pode ser avaliada devido ao substrato de ITO sobre vidro. Nos filmes contendo NTC, observa-se uma banda em 265 nm referente a transição $\pi-\pi^*$ característica de nanoestruturas de carbono do tipo sp^2 .^[285] Para o TiO_2 ocorre a transição característica de alta intensidade da banda de valência para a banda de condução. Nota-se que quando no filme NFe/TiO_2 , ocorre um pequeno deslocamento para maiores comprimentos de onda da transição de *band gap* do TiO_2 , indicando que a presença dos NTCs diminui a energia da transição. Quando os filmes são modificados com o AP e o PR, ocorrem as bandas de transferência de carga desses materiais em 680 e 550 nm, respectivamente, devido a transição de intervalencia $\text{Fe}^{\text{III}}\text{NCX}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{NCX}^{\text{III}}$.^{[190] [38][246]}

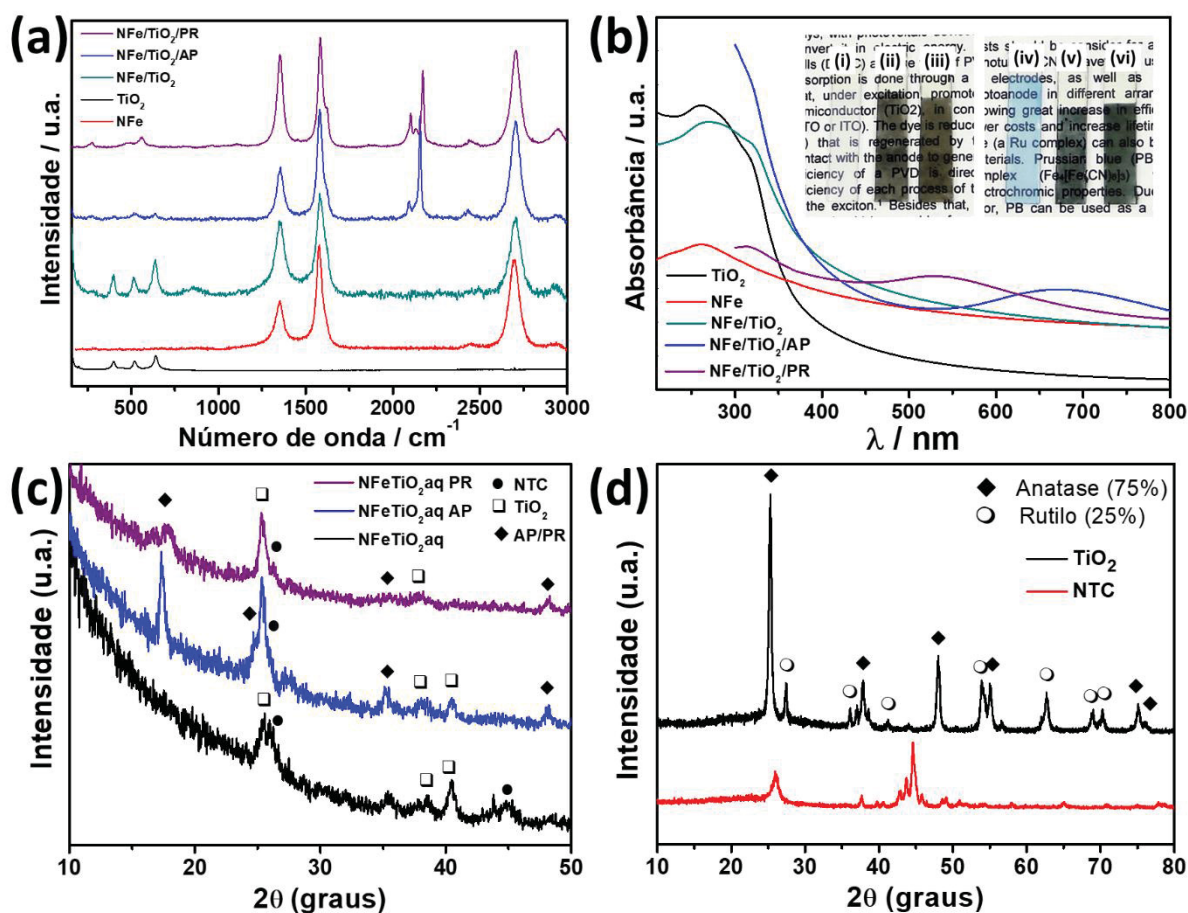


FIGURA 86: (a) Espectros Raman, (b) espectros UV-Vis e (c,d) DRX dos compósitos do tipo NTC/ TiO_2 /HCM. Detalhe em (b): filme (i) TiO_2 , (ii) NFe , (iii) NFe/TiO_2 , (iv) TiO_2/AP , (v) NFe/AP , (vi) $\text{NFe}/\text{TiO}_2/\text{AP}$.

TABELA 8 – Relações I_D/I_G e I_D/I_G dos filmes NTC/TiO₂/HCM

Filme	I_D/I_G	I_D/I_G
NFe	0.72	0.058
NFe/TiO ₂	1.00	0.073
NFe/TiO ₂ /AP	0.92	0.074
NFe/TiO ₂ /PR	1.19	0.150

Os filmes compósitos também foram caracterizados por DRX, apresentado na FIGURA 86c,d. Os difratogramas apresentam os picos referentes às formas anatase e rutilo do TiO₂, característicos do P25. Para verificar a proporção entre as fases do TiO₂ na amostra, os picos 100% da fase anatase (101) $d = 3,52 \text{ \AA}$ e rutila (110) $d = 3,25 \text{ \AA}$ foram integrados, uma vez que não há nenhum sinal da fase bruquita. Pelas intensidades, a fração de rutila (W_R) foi calculada de acordo com a seguinte equação:^[286]

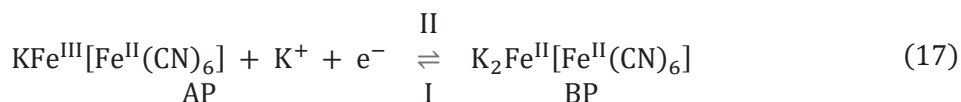
$$W_R = \frac{A_R}{0.884A_A + A_R} \quad (16)$$

Onde A_R é a intensidade do pico (110) da fase rutila e A_A do pico (101) da anatase. Foram obtidas proporções de 75% de anatase e 25% de rutila, razão característica da amostra comercial de P25 usada nesse trabalho. A fase anatase é considerada mais eficiente para aplicações em DSSC, devido à alta mobilidade e difusão dos elétrons em sua estrutura,^[287] enquanto a fase rutila apresenta menor área superficial, diminuindo a quantidade de moléculas de corante que podem ser ancoradas em sua superfície.^[288] Por outro lado, a presença dos NTCs no compósito melhora a mobilidade dos portadores de carga, enquanto que a mistura de fases do TiO₂ promove a separação de cargas e a pequena quantidade de rutilo aumenta a absorção de luz, produzindo DSSCs mais eficientes. ^[289-292] O tamanho de cristalito das fases foi estimado pela equação de Scherrer^[293], sendo aproximadamente 42 nm para anatase e 62 nm para a fase rutila. O tamanho das partículas de TiO₂ é similar a faixa de diâmetro dos NTC-Fe^[164], permitindo uma otimização dos contatos entre os componentes. O pico (002) referente à presença dos NTCs, bem como os picos característicos da estrutura cfc do AP e do PR também são observados, indicando a presença dos três materiais nos filmes. Um aumento na razão entre os picos do carbono e do ferro metálico ocorre após a eletrodeposição dos HCMs, devido ao consumo das espécies metálicas na síntese desses materiais.

4.9. AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS NTC/TiO₂/(A)AP COMO FOTOÂNODO

Uma vez sintetizados os compósitos, foram realizados alguns testes com o eletrólito usado originalmente na célula de Grätzel. As medidas de fotocorrente foram feitas no laboratório de dispositivos nanoestruturados (DINE) do Departamento de Física da UFPR, coordenado pela professora Lucimara Roman. As medidas foram feitas em solução, utilizando-se uma cubeta como cela eletroquímica, conforme detalhes da seção experimental. Como a área dos filmes empregados é significativamente maior do que os dispositivos fotovoltaicos usualmente utilizados no sistema, foi necessário mapear a área de incidência solar e criar uma curva de irradiação para determinar a área de trabalho com o menor erro, uma vez que o valor calibrado de 100 W/m² é obtido por um luxímetro com área de leitura de 4 mm². Foi mapeada uma área de 1,1x1,0 cm e adotado como 10% o máximo de variação de irradiação solar, sendo definida a área máxima do filme em 0,4x0,8 cm. Dessa forma, todos os testes de fotocorrente foram realizados delimitando-se os filmes nessa área definida.

Foram obtidas voltametrias dos filmes no modo “desligado” (escuro) e “ligado” (claro) conforme apresentado na FIGURA 87. Para comparação dos dois modos, foi utilizado o 2º ciclo visando maior estabilização da corrente. O par I⁻/I³⁻ foi um dos primeiros eletrólitos usados no desenvolvimento de DSSCs e continua sendo usualmente empregado em células deste tipo até hoje.^[294] Foram realizadas voltametrias cíclicas dos filmes em diferentes proporções de KI e I₂ para se obter o perfil voltamétrico. O que se observou, porém, é que o sistema se torna bastante resistivo nessas condições, não sendo observado os processos redox referente ao eletrólito e ao AP (ou PR). Dessa forma, optou-se por adicionar KCl ao sistema como um eletrólito de suporte. Com essa mistura, foi possível observar o perfil redox característico dos materiais bem como do processo I⁻/I³⁻, conforme as equações (5), (6), (19) e (20):



Para os filmes controle, sem fotossensibilizante (TiO_2 , NFe e NFe/TiO_2), são observados apenas os processos redox do eletrólito. No caso do TiO_2 , a resistividade e baixa reversibilidade fazem com que os processos se sobreponham em um único pico alargado. A variação de corrente entre claro e escuro nesse caso também é bastante pequena, com variações menores que 30 mA. O branco TiO_2/AP , sem a presença de NTCs, foi preparado através da eletrodeposição convencional do AP, com a precipitação do mesmo pela mistura de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e FeCl_3 em meio ácido. Apesar da presença do fotossensibilizante nesse caso, também não ocorreu incremento significativo de corrente sob iluminação. No caso dos filmes compósitos, a variação de corrente foi mais significativa e em uma faixa maior de potenciais. No filme $\text{NFe/TiO}_2/\text{AP}$, variações de até 150 mA foram observadas, além de incrementos variados desde 0,2 até 1,2 V, mostrando uma larga faixa útil de potencial. No caso do filme $\text{NFe/TiO}_2/\text{PR}$, esse incremento não foi tão significativo, apesar da alta absorção do PR no visível. O que foi observado é que o PR sofre degradação ao longo dos ciclos voltamétricos na presença de iodo, perdendo sua atividade eletroquímica e inclusive a coloração púrpura característica.

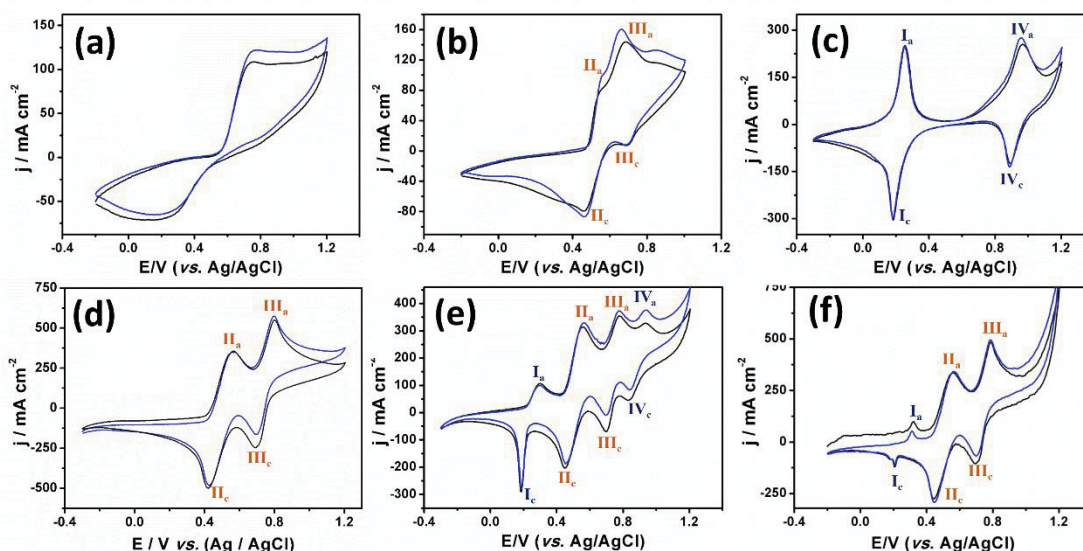


FIGURA 87: Voltametrias cíclicas no escuro (preto) e sob iluminação (azul) dos filmes (a) TiO_2 , (b) NFe/TiO_2 , (c) TiO_2/AP , (d) NFe/AP , (e) $\text{NFe/TiO}_2/\text{AP}$ e (f) $\text{NFe/TiO}_2/\text{PR}$.

As medidas de fotocorrente foram realizadas por cronoamperometria, aplicando-se um potencial fixo e medindo-se a corrente por ciclos de claro/escuro (FIGURA 13, p.49). As correntes geradas em cada potencial são condizentes com o observado nos perfis voltamétricos apresentados na FIGURA 88, onde maiores incrementos ocorrem nos estados mais oxidados, atingindo densidades de corrente de até $600 \mu\text{A cm}^{-2}$ com o filme $\text{NFe/TiO}_2/\text{AP}$. Esse é um resultado bastante expressivo considerando que o sistema utiliza

um novo fotossensibilizante, em um sistema completamente aquoso e com um eletrólito que usualmente não tem boas performances em água.^[295, 296] Até mesmo em condições padrão de operação, sem a aplicação de um potencial externo, em potencial de circuito aberto (OCP) o material apresentou fotocorrentes de $100 \mu\text{A cm}^{-2}$, bastante significativo se considerar que as medidas foram realizadas em uma cubeta onde a distância entre o fotoânodo e o contra eletrodo são muito maiores do que nos dispositivos finais. O compósito NFe/TiO₂/PR também apresentou correntes consideráveis, entretanto observou-se que o HCMs se decompõe na presença do eletrólito durante as medidas, perdendo por completo sua coloração e resposta eletroquímica, como demonstrado na FIGURA 88e.

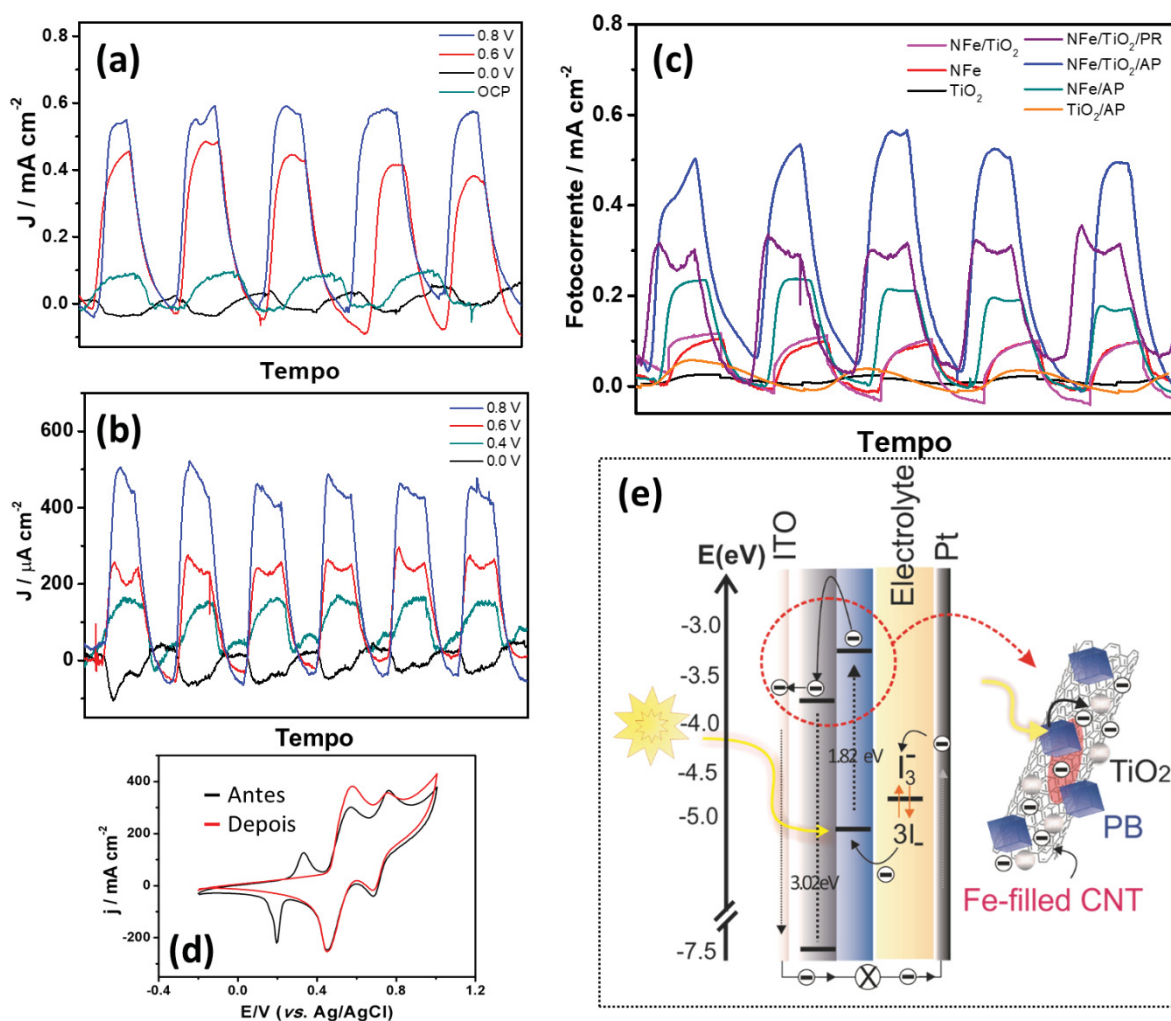


FIGURA 88: Curvas de fotocorrente dos compósitos (a) NFe/TiO₂/AP e (b) NFe/TiO₂/PR em diferentes potenciais e (c) de vários compósitos a 0,6 V (vs Ag/AgCl 3 mol L⁻¹) (d) Voltametria do filme NFe/TiO₂/PR antes e depois dos estudos de fotocorrente. (e) Esquema do dispositivo proposto.

A performance dos compósitos avaliada em 0,6 V (vs. Ag/AgCl 3 mol L⁻¹) foi comparada com o materiais isolados assim como o compósito não modificado. Amostras controle de TiO₂/AP e NFe/AP também foram medidas para se determinar a real performance do filme NFe/TiO₂/AP. O efeito da presença do AP é evidente, onde o filme de

TiO₂ não apresenta nenhuma corrente apreciável. A fotocorrente gerada pelo filme de NTC pode ser atribuída às espécies de ferro do NFe, visto que óxidos de ferro são fotossensíveis.^[297-299] Era esperado que o compósito TiO₂/AP preparado pela rota de síntese tradicional do AP, na ausência dos NTCs, apresentasse alguma fotocorrente, visto a grande quantidade de AP imobilizada nesse filme. Entretanto, quase nenhuma corrente conseguiu ser medida devido à baixíssima estabilidade da deposição, causando lixiviação do AP nos primeiros momentos das medidas. O compósito NFe/AP também apresenta fotocorrentes consideráveis, uma vez que ambos AP e espécies de ferro contribuem para a sensibilidade. No entanto, o efeito do TiO₂ pode ser claramente notado quando o sinal é comparado ao do filme NFe/TiO₂/AP, que gera duas vezes mais corrente que na ausência do TiO₂. Esse comportamento é atribuído aos papéis de cada material no compósito, onde o AP atua como sensibilizante, TiO₂ como aceptor de elétrons e NTCs promovendo contato entre os componentes e maior mobilidade dos portadores de carga.

A configuração das medidas realizadas em ensaios em sistemas de três eletrodos permitiu demonstrar pela primeira vez a possibilidade de utilizar o AP (ou outro HCM) não somente como fotossensibilizante em DSSCs mas também em um sistema totalmente aquoso. Esses resultados tanto ampliam a gama de aplicações dos HCMs quanto demonstram a viabilidade de uma nova classe de materiais em DSSCs aquosas na geração de energia a base de água. A partir desses dados, espera-se construir e otimizar um dispositivo a fim de se obter caracterizações completas de DSSC.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Nanotubos de carbono e diferentes hexacianometalatos foram combinados na forma de diferentes compósitos, visando aplicação em dispositivos de geração e armazenamento de energia. Compósitos do tipo NTC/AP foram obtidos de três maneiras distintas: i) pela síntese química em interface L/L, através da decomposição ácida do ferricianeto; ii) pela eletrodeposição em interface L/L e iii) pela eletrodeposição em filmes depositados sobre ITO. A reação de decomposição ácida do ferricianeto e formação do AP promovida pelo DMFc foi demonstrada pela primeira vez, e o efeito de diferentes parâmetros reacionais sobre a síntese do AP foi avaliado. A presença de filmes de NTC na interface L/L mostrou-se ser essencial para a imobilização do AP na forma de filme, com a consequente formação de um compósito, onde o AP se deposita de forma seletiva sobre as paredes dos NTCs, demonstrando que os NTCs atuam como “centros de cristalização” para o AP. Esses compósitos apresentaram uma ótima resposta eletroquímica, com capacidades de até 75 mAh g⁻¹ a meia cela. Baterias do tipo *coin cell* foram construídas utilizando esses nanocompósitos como cátodos e carbono ativado, atingindo capacidades de 46 mAh g⁻¹ e densidade de energia e potência de 33,75 Wh kg⁻¹ e 194,4 W kg⁻¹, respectivamente.

Através da polarização da interface L/L em condições otimizadas, o AP pôde ser eletrodepositado a partir das espécies de ferro presentes no interior dos NTCs, produzindo um compósito NTC/AP auto-sustentado e eletroquimicamente ativo na interface, sendo também a primeira descrição de um material com essas características. A deposição foi acompanhada por espectroeletroquímica Raman na qual foi possível observar a interação entre os componentes durante o crescimento do AP.

Estudos cinéticos inéditos por espectroeletroquímica UV-Vis permitiram esclarecer o mecanismo de crescimento do AP a partir das espécies encapsuladas no interior dos NTCs. A correlação também inédita da variação da absorbância, carga, tamanho de partícula, recobrimento e espalhamento Raman de acordo com o crescimento das nanopartículas permitiu demonstrar uma cinética de primeira ordem e esclarecer que a saída das espécies de ferro do interior dos nanotubos de carbono é etapa determinante nesse processo.

Os filmes interfaciais de NTC foram modificados com três espécies de HCM: AP, PR e CoHCF_e, gerando filmes do tipo NTC/(A)AP, que foram caracterizados e tiveram sua estabilidade eletroquímica avaliada. Visando a obtenção de materiais de melhor desempenho como baterias, a rota de síntese foi modificada empregando-se eletrólito de suporte com diferentes cátions durante a eletrodeposição. Os novos filmes foram caracterizados, apresentando diferenças estruturais e eletroquímicas diretamente relacionadas ao tamanho do cátion de síntese. Todos os materiais foram avaliados quanto ao desempenho como bateria através de curvas de carga e descarga e estabilidade.

Destacam-se os compósitos do tipo NCoHCFe, que apresentaram altos valores de capacidade acima de 100 mAh g⁻¹ e estabilidades acima de 90% em NaCl.

Nanopartículas do tipo *core-shell* entre carbono e Co₃O₄ produzidas como subprodutos da síntese de NTC-Co foram processados na forma de filmes finos pelo método interfacial L/L e avaliadas quanto ao seu desempenho como ânodo para baterias tendo o filme NCoHCFeK como cátodo. Utilizando NaCl como eletrólito, baterias aquosas transparentes de íon-sódio foram construídas. O dispositivo atingiu capacidades de 41 mAh g⁻¹ e densidade de energia e potência de 53,3 Wh kg⁻¹ 3,2 kW kg⁻¹, mostrando-se estável ao longo de 2 mil ciclos de carga e descarga, com 99% de estabilidade.

Compósitos do tipo NTC/TiO₂ também foram preparados através do sistema interfacial L/L. Os filmes foram modificados com AP e PR por voltametria cíclica, sendo posteriormente caracterizados. Testes preliminares de resposta de fotocorrente foram realizados com os materiais compósitos e seus respectivos brancos. Apesar do sistema não estar otimizado, tanto o AP quanto o PR mostraram-se bons fotosensibilizantes, gerando incrementos de fotocorrente significativos, efeito demonstrado pela primeira vez.

Finalmente, pode-se concluir que os objetivos gerais propostos para essa tese de doutorado foram atingidos de forma bastante satisfatória, preparando-se nanocompósitos entre nanotubos de carbono e hexacianometalatos na forma de filmes finos, com o objetivo específico para aplicação em geração e armazenamento de energia. Utilizando-se diferentes metodologias de síntese e planejamento direcionado de experimentos, o ciclo completo relacionado à química/ciências de materiais foi apresentado, partindo-se do desenvolvimento de rotas sintéticas, estudo fundamental sobre mecanismo de reações, caracterização dos materiais, estudo de propriedades, estabelecimento de relações estrutura/propriedade, e estudo de aplicação, chegando nos casos das baterias à confecção de dispositivos.

Os resultados aqui apresentados demonstram a viabilidade de aplicação de compósitos NTC/HCM como cátodos de baterias aquosas com altas capacidades específicas e estabilidade eletroquímica. Seu potencial pode ser completamente explorado com a combinação de ânodos adequados a essa aplicação. Além disso, variáveis como número de camadas, pH e concentração do eletrólito permitem otimizar o desempenho desses materiais. Dada a versatilidade do método interfacial, bem como do preparo de HCM pelas espécies encapsuladas nos NTCs, é possível também explorar novas combinações de metais com diferentes estruturas para esse fim. Da mesma forma, a obtenção de fotocorrente com o AP e o PR como fotosensibilizantes em sistemas aquosos abre um potencial inédito na exploração dessa classe de materiais para DSSC.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LIOR, N. Energy resources and use: The present situation and possible paths to the future. **Energy**,33,842-857,2008.
- [2] PHILIBERT, C. Solar Energy Perspectives 2011. Paris: IEA Publications; 2011.
- [3] BIROL, F. World Energy Outlook 2015. **IEA (International Energy Agency)**,2015.
- [4] JACOBSON, M. Z.; DELUCCHI, M. A.; BAUER, Z. A.; GOODMAN, S. C.; CHAPMAN, W. E.; CAMERON, M. A., et al. 100% clean and renewable wind, water, and sunlight all-sector energy roadmaps for 139 countries of the world. **Joule**,1,108-121,2017.
- [5] SERRANO, E.; RUS, G.; GARCÍA-MARTÍNEZ, J. Nanotechnology for sustainable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**,13,2373-2384,2009.
- [6] SALAMANCA-BUENTELLO, F.; PERSAD, D. L.; MARTIN, D. K.; DAAR, A. S.; SINGER, P. A. Nanotechnology and the developing world. **PLoS Medicine**,2,e97,2005.
- [7] SERRANO, E.; RUS, G.; GARCIA-MARTINEZ, J. Nanotechnology for sustainable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**,13,2373-2384,2009.
- [8] O'REGAN, B.; GRITZELI, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized. **Nature**,353,24,1991.
- [9] LAW, M.; GREENE, L. E.; JOHNSON, J. C.; SAYKALLY, R.; YANG, P. Nanowire dye-sensitized solar cells. **Nature Materials**,4,455-459,2005.
- [10] SUN, Z.; KIM, J. H.; ZHAO, Y.; ATTARD, D.; DOU, S. X. Morphology-controllable 1D–3D nanostructured TiO₂ bilayer photoanodes for dye-sensitized solar cells. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**,49,966-968,2013.
- [11] SUN, H.; DENG, J.; QIU, L.; FANG, X.; PENG, H. Recent progress in solar cells based on one-dimensional nanomaterials. **Energy & Environmental Science**,8,1139-1159,2015.
- [12] YU, J.; HO, W.-K. Improving Photoanodes to Obtain Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells: A Brief Review. **Materials Horizons**,4,319-344,2017.
- [13] HSIEH, C.-T.; YANG, B.-H.; LIN, J.-Y. One-and two-dimensional carbon nanomaterials as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. **Carbon**,49,3092-3097,2011.
- [14] WANG, H.; HU, Y. H. Graphene as a counter electrode material for dye-sensitized solar cells. **Energy & Environmental Science**,5,8182-8188,2012.
- [15] ZHANG, Q.; UCHAKER, E.; CANDELARIA, S. L.; CAO, G. Nanomaterials for energy conversion and storage. **Chemical Society Reviews**,42,3127-3171,2013.
- [16] YE, M.; WEN, X.; WANG, M.; IOCOZZIA, J.; ZHANG, N.; LIN, C., et al. Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. **Materials Today**,18,155-162,2015.

- [17] ZHANG, D.; LI, X.; CHEN, S.; TAO, F.; SUN, Z.; YIN, X., et al. Fabrication of double-walled carbon nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**,14,1541-1546,2010.
- [18] UK LEE, S.; SEOK CHOI, W.; HONG, B. A comparative study of dye-sensitized solar cells added carbon nanotubes to electrolyte and counter electrodes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**,94,680-685,2010.
- [19] KOO, B.-K.; LEE, D.-Y.; KIM, H.-J.; LEE, W.-J.; SONG, J.-S.; KIM, H.-J. Seasoning effect of dye-sensitized solar cells with different counter electrodes. **Journal of Electroceramics**,17,79-82,2006.
- [20] HSIEH, C.-T.; YANG, B.-H.; LIN, J.-Y. One- and two-dimensional carbon nanomaterials as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. **Carbon**,49,3092-3097,2011.
- [21] LEE, K. M.; HU, C. W.; CHEN, H. W.; HO, K. C. Incorporating carbon nanotube in a low-temperature fabrication process for dye-sensitized TiO_2 solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**,92,1628-1633,2008.
- [22] DU, P.; SONG, L.; XIONG, J.; LI, N.; WANG, L.; XI, Z., et al. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO_2 /multi-walled carbon nanotubes composite nanofibers photoanode. **Electrochimica Acta**,87,651-656,2013.
- [23] YEN, M.-Y.; HSIAO, M.-C.; LIAO, S.-H.; LIU, P.-I.; TSAI, H.-M.; MA, C.-C. M., et al. Preparation of graphene/multi-walled carbon nanotube hybrid and its use as photoanodes of dye-sensitized solar cells. **Carbon**,49,3597-3606,2011.
- [24] WANG, Y.; SUN, P.; CONG, S.; ZHAO, J.; ZOU, G. Carbon nanotubes embedding organic ionic plastic crystals electrolytes for high performance solid-state dye-sensitized solar cells. **Carbon**,92,262-270,2015.
- [25] VELTEN, J. A.; CARRETERO-GONZÁLEZ, J.; CASTILLO-MARTÍNEZ, E.; BYKOVA, J.; COOK, A.; BAUGHMAN, R., et al. Photoinduced optical transparency in dye-sensitized solar cells containing graphene nanoribbons. **The Journal of Physical Chemistry C**,115,25125-25131,2011.
- [26] LONG, R.; ENGLISH, N. J.; PREZHDO, O. V. Photo-induced Charge Separation across the Graphene– TiO_2 Interface Is Faster than Energy Losses: A Time-Domain ab Initio Analysis. **Journal of the American Chemical Society**,134,14238-14248,2012.
- [27] YANG, N.; ZHAI, J.; WANG, D.; CHEN, Y.; JIANG, L. Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells. **ACS Nano**,4,887-894,2010.
- [28] LEE, W.; LEE, J.; LEE, S.; YI, W.; HAN, S.-H.; CHO, B. W. Enhanced charge collection and reduced recombination of CdS/TiO_2 quantum-dots sensitized solar cells in the presence of single-walled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**,92,153510,2008.

- [29] SUN, S.; GAO, L.; LIU, Y. Enhanced dye-sensitized solar cell using graphene-TiO₂ photoanode prepared by heterogeneous coagulation. **Applied Physics Letters**, 96, 3113, 2010.
- [30] MISHRA, A.; FISCHER, M. K.; BÄUERLE, P. Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: From structure: Property relationships to design rules. **Angewandte Chemie, International Edition**, 48, 2474-2499, 2009.
- [31] CLIFFORD, J. N.; MARTÍNEZ-FERRERO, E.; VITERISI, A.; PALOMARES, E. Sensitizer molecular structure-device efficiency relationship in dye sensitized solar cells. **Chemical Society Reviews**, 40, 1635-1646, 2011.
- [32] HUG, H.; BADER, M.; MAIR, P.; GLATZEL, T. Biophotovoltaics: natural pigments in dye-sensitized solar cells. **Applied Energy**, 115, 216-225, 2014.
- [33] CHOI, H.; BAIK, C.; KANG, S. O.; KO, J.; KANG, M. S.; NAZEERUDDIN, M. K., et al. Highly Efficient and Thermally Stable Organic Sensitizers for Solvent-Free Dye-Sensitized Solar Cells. **Angewandte Chemie**, 120, 333-336, 2008.
- [34] LUDIN, N. A.; MAHMOUD, A. A.-A.; MOHAMAD, A. B.; KADHUM, A. A. H.; SOPIAN, K.; KARIM, N. S. A. Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 31, 386-396, 2014.
- [35] LAW, C.; PATHIRANA, S. C.; LI, X.; ANDERSON, A. Y.; BARNES, P. R.; LISTORTI, A., et al. Water-Based Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Materials (Weinheim, Germany)**, 22, 4505-4509, 2010.
- [36] BELLA, F.; GERBALDI, C.; BAROLO, C.; GRÄTZEL, M. Aqueous dye-sensitized solar cells. **Chemical Society Reviews**, 44, 3431-3473, 2015.
- [37] BROWN, T.; DE ROSSI, F.; DI GIACOMO, F.; MINCUZZI, G.; ZARDETTO, V.; REALE, A., et al. Progress in flexible dye solar cell materials, processes and devices. **Journal of Materials Chemistry A**, 2, 10788-10817, 2014.
- [38] PENG, M.; ZOU, D. Flexible fiber/wire-shaped solar cells in progress: properties, materials, and designs. **Journal of Materials Chemistry A**, 3, 20435-20458, 2015.
- [39] BELLA, F.; GALLIANO, S.; FALCO, M.; VISCARDI, G.; BAROLO, C.; GRÄTZEL, M., et al. Unveiling iodine-based electrolytes chemistry in aqueous dye-sensitized solar cells. **Chemical Science**, 7, 4880-4890, 2016.
- [40] MURAKAMI, T. N.; SAITO, H.; UEGUSA, S.; KAWASHIMA, N.; MIYASAKA, T. Water-based dye-sensitized solar cells: interfacial activation of TiO₂ mesopores in contact with aqueous electrolyte for efficiency development. **Chemistry Letters**, 32, 1154-1155, 2003.
- [41] LAI, W. H.; SU, Y. H.; TEOH, L. G.; HON, M. H. Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**, 195, 307-313, 2008.

- [42] DAENEKE, T.; UEMURA, Y.; DUFFY, N. W.; MOZER, A. J.; KOUMURA, N.; BACH, U., et al. Aqueous Dye-Sensitized Solar Cell Electrolytes Based on the Ferricyanide–Ferrocyanide Redox Couple. **Advanced Materials (Weinheim, Germany)**,24,1222-1225,2012.
- [43] RUETSCHI, P. Energy storage and the environment: the role of battery technology. **Journal of Power Sources**,42,1-7,1993.
- [44] Technology Roadmap: Energy Storage Paris, France: International Energy Agency; 2014.
- [45] SCROSATI, B. Recent advances in lithium ion battery materials. **Electrochimica Acta**,45,2461-2466,2000.
- [46] LI, W.; DAHN, J. R.; WAINWRIGHT, D. S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes. **Science**,264,1115-1118,1994.
- [47] LIU, J.; XU, C.; CHEN, Z.; NI, S.; SHEN, Z. X. Progress in aqueous rechargeable batteries. **Green Energy & Environment**,2017.
- [48] KIM, H.; HONG, J.; PARK, K.-Y.; KIM, H.; KIM, S.-W.; KANG, K. Aqueous Rechargeable Li and Na Ion Batteries. **Chemical Reviews (Washington, DC, United States)**,114,11788-11827,2014.
- [49] SCROSATI, B.; GARCHE, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. **Journal of Power Sources**,195,2419-2430,2010.
- [50] LUO, J.-Y.; CUI, W.-J.; HE, P.; XIA, Y.-Y. Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte. **Nature Chemistry**,2,760-765,2010.
- [51] PARK, S. I.; GOCHEVA, I.; OKADA, S.; YAMAKI, J.-i. Electrochemical properties of NaTi₂ (PO₄)₃ anode for rechargeable aqueous sodium-ion batteries. **Journal of the Electrochemical Society**,158,A1067-A1070,2011.
- [52] TANG, W.; ZHU, Y.; HOU, Y.; LIU, L.; WU, Y.; LOH, K. P., et al. Aqueous rechargeable lithium batteries as an energy storage system of superfast charging. **Energy & Environmental Science**,6,2093-2104,2013.
- [53] DE LA LLAVE, E.; BORGEL, V.; PARK, K.-J.; HWANG, J.-Y.; SUN, Y.-K.; HARTMANN, P., et al. Comparison between Na-Ion and Li-Ion cells: understanding the critical role of the cathodes stability and the anodes pretreatment on the cells behavior. **ACS Applied Materials & Interfaces**,8,1867-1875,2016.
- [54] ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. Electrolyte solutions: Courier Corporation; 2002.
- [55] LEE, H.-W.; PASTA, M.; WANG, R. Y.; RUFFO, R.; CUI, Y. Effect of the alkali insertion ion on the electrochemical properties of nickel hexacyanoferrate electrodes. **Faraday Discussions**,176,69-81,2015.

- [56] LI, C. H.; NANBA, Y.; ASAKURA, D.; OKUBO, M.; TALHAM, D. R. Li-ion and Na-ion insertion into size-controlled nickel hexacyanoferrate nanoparticles. **RSC Advances**,4,24955-24961,2014.
- [57] MINOWA, H.; YUI, Y.; ONO, Y.; HAYASHI, M.; HAYASHI, K.; KOBAYASHI, R., et al. Characterization of Prussian blue as positive electrode materials for sodium-ion batteries. **Solid State Ionics**,262,216-219,2014.
- [58] JIN, J.; SHI, Z.-q.; WANG, C.-y. Electrochemical Performance of Electrospun carbon nanofibers as free-standing and binder-free anodes for Sodium-Ion and Lithium-Ion Batteries. **Electrochimica Acta**.
- [59] JIANG, C.; HOSONO, E.; ZHOU, H. Nanomaterials for lithium ion batteries. **Nano Today**,1,28-33,2006.
- [60] KAYE, S. S.; LONG, J. R. The role of vacancies in the hydrogen storage properties of Prussian blue analogues. **Catalysis Today**,120,311-316,2007.
- [61] DE TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K.; LEZNA, R. O. Metal hexacyanoferrates: electrosynthesis, in situ characterization, and applications. **Chemistry of Materials**,15,3046-3062,2003.
- [62] ZHOU, J.; WANG, E. Sensitive amperometric detection of glucose by reversed phase liquid chromatography at a Prussian Blue chemically modified electrode of novel construct. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,331,1029-1043,1992.
- [63] CHI, Q.; DONG, S. Amperometric biosensors based on the immobilization of oxidases in a Prussian blue film by electrochemical codeposition. **Analytica Chimica Acta**,310,429-436,1995.
- [64] KARYAKIN, A. A.; KARYAKINA, E. E.; GORTON, L. The electrocatalytic activity of Prussian blue in hydrogen peroxide reduction studied using a wall-jet electrode with continuous flow. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,456,97-104,1998.
- [65] RICCI, F.; PALLESCHI, G. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**,21,389-407,2005.
- [66] NEFF, V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **Journal of the Electrochemical Society**,125,886-887,1978.
- [67] KRISHNAN, V.; XIDIS, A. L.; NEFF, V. Prussian blue solid-state films and membranes as potassium ion-selective electrodes. **Analytica Chimica Acta**,239,7-12,1990.
- [68] YU, S. H.; SHOKOUHIMEHR, M.; HYEON, T.; SUNG, Y. E. Iron Hexacyanoferrate Nanoparticles as Cathode Materials for Lithium and Sodium Rechargeable Batteries. **Ecs Electrochemistry Letters**,2,A39-A41,2013.

- [69] KRAP, C. P.; BALMASEDA, J.; ZAMORA, B.; REGUERA, E. Hydrogen storage in the iron series of porous Prussian blue analogues. **International Journal of Hydrogen Energy**,35,10381-10386,2010.
- [70] NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. Electrochromic properties of carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposite films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**,109,40-46,2013.
- [71] SZACIŁOWSKI, K.; MACYK, W.; STOCHEL, G. Synthesis, structure and photoelectrochemical properties of the TiO₂-Prussian blue nanocomposite. **Journal of Materials Chemistry**,16,4603-4611,2006.
- [72] MOKRUSHINA, A. V.; HEIM, M.; KARYAKINA, E. E.; KUHN, A.; KARYAKIN, A. A. Enhanced hydrogen peroxide sensing based on Prussian Blue modified macroporous microelectrodes. **Electrochemistry Communications**,29,78-80,2013.
- [73] RICCI, F.; PALLESCHI, G. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. **Biosensors & Bioelectronics**,21,389-407,2005.
- [74] SITNIKOVA, N. A.; KOMKOVA, M. A.; KHOMYAKOVA, I. V.; KARYAKINA, E. E.; KARYAKIN, A. A. Transition Metal Hexacyanoferrates in Electrocatalysis of H₂O₂ Reduction: An Exclusive Property of Prussian Blue. **Analytical Chemistry**,86,4131-4134,2014.
- [75] OHKOSHI, S.-I.; HASHIMOTO, K. New Magnetic Functionalities Presented by Prussian Blue Analogues. **ChemInform**,34,no-no,2003.
- [76] ROQUE, J.; REGUERA, E.; BALMASEDA, J.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J.; REGUERA, L.; DEL CASTILLO, L. F. Porous hexacyanocobaltates(III): Role of the metal on the framework properties. **Microporous and Mesoporous Materials**,103,57-71,2007.
- [77] WIDMANN, A.; KAHLERT, H.; PETROVIC-PRELEVIC, I.; WULFF, H.; YAKHMI, J.; BAGKAR, N., et al. Structure, insertion electrochemistry, and magnetic properties of a new type of substitutional solid solutions of copper, nickel, and iron hexacyanoferrates/hexacyanocobaltates. **Inorganic Chemistry**,41,5706-5715,2002.
- [78] YOU, Y.; WU, X.-L.; YIN, Y.-X.; GUO, Y.-G. A zero-strain insertion cathode material of nickel ferricyanide for sodium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**,1,14061-14065,2013.
- [79] LEE, H.; KIM, Y.-I.; PARK, J.-K.; CHOI, J. W. Sodium zinc hexacyanoferrate with a well-defined open framework as a positive electrode for sodium ion batteries. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**,48,8416-8418,2012.
- [80] WESSELLS, C. D.; PEDDADA, S. V.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries. **Nano Letters**,11,5421-5425,2011.
- [81] MATSUDA, T.; MORITOMO, Y. Thin film electrode of Prussian blue analogue for Li-ion battery. **Applied Physics Express**,4,047101,2011.

- [82] WESSELLS, C. D.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. **Nat Commun**,2,550,2011.
- [83] YOU, Y.; YU, X.; YIN, Y.; NAM, K.-W.; GUO, Y.-G. Sodium iron hexacyanoferrate with high Na content as a Na-rich cathode material for Na-ion batteries. **Nano Research**,8,117-128,2015.
- [84] PADIGI, P.; KUPERMAN, N.; THIEBES, J.; GONCHER, G.; EVANS, D.; SOLANKI, R. Calcium Cobalt Hexacyanoferrate Cathodes for Rechargeable Divalent Ion Batteries. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**,19,2016.
- [85] WANG, R. Y.; WESSELLS, C. D.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. Highly reversible open framework nanoscale electrodes for divalent ion batteries. **Nano Letters**,13,5748-5752,2013.
- [86] LU, Y.; WANG, L.; CHENG, J.; GOODENOUGH, J. B. Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**,48,6544-6546,2012.
- [87] EFTEKHARI, A. Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode. **Journal of Power Sources**,126,221-228,2004.
- [88] WESSELLS, C. D.; MCDOWELL, M. T.; PEDDADA, S. V.; PASTA, M.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. Tunable reaction potentials in open framework nanoparticle battery electrodes for grid-scale energy storage. **ACS Nano**,6,1688-1694,2012.
- [89] NIE, P.; SHEN, L.; LUO, H.; DING, B.; XU, G.; WANG, J., et al. Prussian blue analogues: a new class of anode materials for lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**,2,5852-5857,2014.
- [90] JAYALAKSHMI, M.; SCHOLZ, F. Performance characteristics of zinc hexacyanoferrate/Prussian blue and copper hexacyanoferrate/Prussian blue solid state secondary cells. **Journal of Power Sources**,91,217-223,2000.
- [91] PYRASCH, M.; TOUTIANOUSH, A.; JIN, W.; SCHNEPF, J.; TIEKE, B. Self-assembled films of Prussian Blue and analogues: Optical and electrochemical properties and application as ion-sieving membranes. **Chemistry of Materials**,15,245-254,2003.
- [92] ZHIQIANG, G.; XINGYAO, Z.; GUANGQING, W.; PEIBIAO, L.; ZAOFAN, Z. Potassium ion-selective electrode based on a cobalt (II)-hexacyanoferrate film-modified electrode. **Analytica Chimica Acta**,244,39-48,1991.
- [93] HAO, X.; SCHWARTZ, D. T. Tuning intercalation sites in nickel hexacyanoferrate using lattice nonstoichiometry. **Chemistry of Materials**,17,5831-5836,2005.
- [94] LING, C.; CHEN, J.; MIZUNO, F. First-principles study of alkali and alkaline earth ion intercalation in iron hexacyanoferrate: the important role of ionic radius. **The Journal of Physical Chemistry C**,117,21158-21165,2013.

- [95] LIAO, J.-Y.; HU, Q.; ZOU, B.-K.; XIANG, J.-X.; CHEN, C.-H. The role of potassium ions in iron hexacyanoferrate as a cathode material for hybrid ion batteries. **Electrochimica Acta**,220,114-121,2016.
- [96] CRUMBLISS, A. L.; LUGG, P. S.; MOROSOFF, N. Alkali metal cation effects in a Prussian blue surface modified electrode. **Inorganic Chemistry**,23,4701-4708,1984.
- [97] CHEN, S. M. Preparation, characterization, and electrocatalytic oxidation properties of iron, cobalt, nickel, and indium hexacyanoferrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,521,29-52,2002.
- [98] ITAYA, K.; ATAKA, T.; TOSHIMA, S. Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes. **Journal of the American Chemical Society**,104,4767-4772,1982.
- [99] SOEK, R. N.; SCHMIDT, A.; WINNISCHOFER, H.; VIDOTTI, M. Anisotropic behavior of layer-by-layer films using highly disordered copper hexacyanoferrate (II) nanoparticles. **Applied Surface Science**,378,253-258,2016.
- [100] WESSELLS, C. D.; PEDDADA, S. V.; MCDOWELL, M. T.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. The effect of insertion species on nanostructured open framework hexacyanoferrate battery electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**,159,A98-A103,2011.
- [101] YOU, Y.; WU, X.-L.; YIN, Y.-X.; GUO, Y.-G. High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries. **Energy & Environmental Science**,7,1643-1647,2014.
- [102] YANG, D.; XU, J.; LIAO, X.-Z.; HE, Y.-S.; LIU, H.; MA, Z.-F. Structure optimization of Prussian blue analogue cathode materials for advanced sodium ion batteries. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**,50,13377-13380,2014.
- [103] BUENO, P. R.; GIMÉNEZ-ROMERO, D.; GABRIELLI, C.; GARCÍA-JAREÑO, J. J.; PERROT, H.; VICENTE, F. Changeover during in situ compositional modulation of hexacyanoferrate (Prussian Blue) material. **Journal of the American Chemical Society**,128,17146-17152,2006.
- [104] ISHIZAKI, M.; AKIBA, S.; OHTANI, A.; HOSHI, Y.; ONO, K.; MATSUBA, M., et al. Proton-exchange mechanism of specific Cs⁺ adsorption via lattice defect sites of Prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules. **Dalton Transactions**,42,16049-16055,2013.
- [105] WU, X.; LUO, Y.; SUN, M.; QIAN, J.; CAO, Y.; AI, X., et al. Low-defect Prussian blue nanocubes as high capacity and long life cathodes for aqueous Na-ion batteries. **Nano Energy**,13,117-123,2015.
- [106] YANG, D.; XU, J.; LIAO, X.-Z.; WANG, H.; HE, Y.-S.; MA, Z.-F. Prussian blue without coordinated water as a superior cathode for sodium-ion batteries. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**,51,8181-8184,2015.

- [107] KONG, B.; SELOMULYA, C.; ZHENG, G.; ZHAO, D. New faces of porous Prussian blue: interfacial assembly of integrated hetero-structures for sensing applications. **Chemical Society Reviews**,44,7997-8018,2015.
- [108] HONG, S.-F.; CHEN, L.-C. Nano-Prussian blue analogue/PEDOT:PSS composites for electrochromic windows. **Solar Energy Materials and Solar Cells**,104,64-74,2012.
- [109] CATALA, L.; GLOTER, A.; STEPHAN, O.; ROGEZ, G.; MALLAH, T. Superparamagnetic bimetallic cyanide-bridged coordination nanoparticles with $T_B = 9$ K. **Chem Commun (Camb)**,1018-1020,2006.
- [110] AHN, K.-S.; YOO, S. J.; KANG, M.-S.; LEE, J.-W.; SUNG, Y.-E. Tandem dye-sensitized solar cell-powered electrochromic devices for the photovoltaic-powered smart window. **Journal of Power Sources**,168,533-536,2007.
- [111] FAN, L.; JIA, C.; ZHU, Y. G.; WANG, Q. Redox Targeting of Prussian Blue: Toward Low-Cost and High Energy Density Redox Flow Battery and Solar Rechargeable Battery. **ACS Energy Letters**,2,615-621,2017.
- [112] RUTKOWSKA, I. A.; ANDREARCZYK, A.; ZOLADEK, S.; GORAL, M.; DAROWICKI, K.; KULESZA, P. J. Electrochemical characterization of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate redox mediator for potential application as charge relay in dye-sensitized solar cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**,15,2545-2552,2011.
- [113] STILWELL, D. E.; PARK, K. H.; MILES, M. H. Electrochemical studies of the factors influencing the cycle stability of Prussian Blue films. **Journal of Applied Electrochemistry**,22,325-331,1992.
- [114] GARJONYTE, R.; MALINAUSKAS, A. Operational stability of amperometric hydrogen peroxide sensors, based on ferrous and copper hexacyanoferrates. **Sensors and Actuators B: Chemical**,56,93-97,1999.
- [115] LI, Z.; CHEN, J.; LI, W.; CHEN, K.; NIE, L.; YAO, S. Improved electrochemical properties of prussian blue by multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,603,59-66,2007.
- [116] CUI, X.; LIU, G.; LIN, Y. Biosensors Based on Carbon Nanotubes/Nickel Hexacyanoferrate/Glucose Oxidase Nanocomposites. **Journal of Biomedical Nanotechnology**,1,320-327,2005.
- [117] ZHAI, J.; ZHAI, Y.; WEN, D.; DONG, S. Prussian Blue/Multiwalled Carbon Nanotube Hybrids: Synthesis, Assembly and Electrochemical Behavior. **Electroanalysis**,21,2207-2212,2009.
- [118] IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**,354,56-58,1991.
- [119] REILLY, R. M. Carbon nanotubes: potential benefits and risks of nanotechnology in nuclear medicine. **Journal of Nuclear Medicine**,48,1039-1042,2007.

- [120] TERSOFF, J.; RUOFF, R. Structural properties of a carbon-nanotube crystal. **Physical Review Letters**,73,676,1994.
- [121] SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, u. M. Electronic structure of chiral graphene tubules. **Applied Physics Letters**,60,2204-2206,1992.
- [122] POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering: R: Reports**,43,61-102,2004.
- [123] MENG, L.; FU, C.; LU, Q. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. **Progress in Natural Science**,19,801-810,2009.
- [124] LI, J.; QIU, J. D.; XU, J. J.; CHEN, H. Y.; XIA, X. H. The Synergistic Effect of Prussian-Blue-Grafted Carbon Nanotube/Poly(4-vinylpyridine) Composites for Amperometric Sensing. **Advanced Functional Materials**,17,1574-1580,2007.
- [125] ZHAI, X.; GAO, Z. Prussian blue electrodeposited on nano Ag-coated multiwalled carbon nanotubes composite for the determination of hydrogen peroxide. **Analytical Sciences**,26,343-347,2010.
- [126] FANG, B.; SHEN, R.; ZHANG, W.; WANG, G.; ZHANG, C. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at a chromium hexacyanoferrate/single-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode. **Microchimica Acta**,165,231-236,2009.
- [127] ZHANG, D.; YANG, Z.; ZHANG, J.; MAO, H.; YANG, J.; QIAN, Y. Truncated cobalt hexacyanoferrate nanocubes threaded by carbon nanotubes as a high-capacity and high-rate cathode material for dual-ion rechargeable aqueous batteries. **Journal of Power Sources**,399,1-7,2018.
- [128] WANG, L.; GUO, S.; HU, X.; DONG, S. Layer-by-layer assembly of carbon nanotubes and Prussian blue nanoparticles: A potential tool for biosensing devices. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**,317,394-399,2008.
- [129] NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. A Simple and Innovative Route to Prepare a Novel Carbon Nanotube/Prussian Blue Electrode and its Utilization as a Highly Sensitive H₂O₂ Amperometric Sensor. **Advanced Functional Materials**,19,3980-3986,2009.
- [130] NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. Transparent films from carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposites: preparation, characterization, and application as electrochemical sensors. **Journal of Materials Chemistry**,22,1824-1833,2012.
- [131] HUSMANN, S.; NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotube/Prussian blue paste electrodes: Characterization and study of key parameters for application as sensors for determination of low concentration of hydrogen peroxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**,192,782-790,2014.
- [132] HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Multifunctional carbon nanotubes/ruthenium purple thin films: preparation, characterization and study of application as sensors and electrochromic materials. **Dalton Transactions**,44,5985-5995,2015.

- [133] HUSMANN, S. Materiais multifuncionais baseados em nanocompósitos do tipo nanotubos de carbono e análogos de azul da Prússia. Curitiba: Universidade Federal do Paraná; 2014.
- [134] SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, 22, 5222-5234, 2010.
- [135] SOUZA, V. H. R.; HUSMANN, S.; NEIVA, E. G. C.; LISBOA, F. S.; LOPES, L. C.; SALVATIERRA, R. V., et al. Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications. **Electrochimica Acta**, 197, 200-209, 2016.
- [136] DOMINGUES, S. H.; SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**, 47, 2592-2594, 2011.
- [137] SALVATIERRA, R. V.; CAVA, C. E.; ROMAN, L. S.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. The total chemical synthesis of polymer/graphene nanocomposite films. **Chem Commun (Camb)**, 52, 1629-1632, 2016.
- [138] FONSACA, J. E. S.; DOMINGUES, S. H.; ORTH, E. S.; ZARBIN, A. J. G. Air stable black phosphorous in polyaniline-based nanocomposite. **Sci Rep**, 7, 10165, 2017.
- [139] SOUZA, V. H.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. Bottom-up synthesis of graphene/polyaniline nanocomposites for flexible and transparent energy storage devices. **Journal of Power Sources**, 348, 87-93, 2017.
- [140] MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G. The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite. **Quimica Nova**, 37, 1639-1645, 2014.
- [141] NEIVA, E. G. C.; OLIVEIRA, M. M.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO JR, L. H.; ZARBIN, A. J. G. One material, multiple functions: graphene/Ni (OH) ₂ thin films applied in batteries, electrochromism and sensors. **Scientific Reports**, 6, 33806, 2016.
- [142] REYMOND, F.; GIRAULT, H. H. Liquid/Liquid Interfaces, Electrochemistry at. Encyclopedia of Analytical Chemistry: John Wiley & Sons, Ltd; 2006.
- [143] DRYFE, R. A. Modifying the liquid/liquid interface: pores, particles and deposition. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 8, 1869-1883, 2006.
- [144] SENDA, M.; KAKIUCHI, T.; OSAKA, T. Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions. **Electrochimica Acta**, 36, 253-262, 1991.
- [145] BOOTH, S. G.; DRYFE, R. A. Assembly of Nanoscale Objects at the Liquid/Liquid Interface. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2015.

- [146] MONROE, C. W.; DAIKHIN, L. I.; URBACH, M.; KORNYSHEV, A. A. Principles of electrowetting with two immiscible electrolytic solutions. **Journal of Physics: Condensed Matter**,18,2837,2006.
- [147] GUO, S.; DONG, S.; WANG, E. Rectangular silver nanorods: controlled preparation, liquid– liquid interface assembly, and application in surface-enhanced raman scattering. **Crystal Growth and Design**,9,372-377,2008.
- [148] GU, H.; YANG, Z.; GAO, J.; CHANG, C.; XU, B. Heterodimers of nanoparticles: formation at a liquid– liquid interface and particle-specific surface modification by functional molecules. **Journal of the American Chemical Society**,127,34-35,2005.
- [149] GAUTAM, U. K.; GHOSH, M.; RAO, C. Template-Free Chemical Route to Ultrathin Single-Crystalline Films of CuS and CuO Employing the Liquid– Liquid Interface. **Langmuir**,20,10775-10778,2004.
- [150] LEE, K. Y.; KIM, M.; HAHN, J.; SUH, J. S.; LEE, I.; KIM, K., et al. Assembly of Metal Nanoparticle– Carbon Nanotube Composite Materials at the Liquid/Liquid Interface. **Langmuir**,22,1817-1821,2006.
- [151] BOOTH, S. G.; UEHARA, A.; CHANG, S. Y.; MOSSELMANS, J. F. W.; SCHROEDER, S. L.; DRYFE, R. A. Gold Deposition at a Free-Standing Liquid/Liquid Interface: Evidence for the Formation of Au (I) by Microfocus X-ray Spectroscopy (μ XRF and μ XAFS) and Cyclic Voltammetry. **The Journal of Physical Chemistry C**,119,16785-16792,2015.
- [152] JOHANS, C.; LAHTINEN, R.; KONTTURI, K.; SCHIFFRIN, D. J. Nucleation at liquid|liquid interfaces: electrodeposition without electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,488,99-109,2000.
- [153] PLATT, M.; DRYFE, R. A. Electrodeposition at the liquid/liquid interface: The chronoamperometric response as a function of applied potential difference. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,599,323-332,2007.
- [154] JOHANS, C.; KONTTURI, K.; SCHIFFRIN, D. Nucleation at liquid| liquid interfaces: galvanostatic study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,526,29-35,2002.
- [155] PLATT, M.; DRYFE, R. A.; ROBERTS, E. P. Controlled deposition of nanoparticles at the liquid–liquid interface. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**,2324-2325,2002.
- [156] DRYFE, R. A.; SIMM, A. O.; KRALJ, B. Electroless deposition of palladium at bare and templated liquid/liquid interfaces. **Journal of the American Chemical Society**,125,13014-13015,2003.
- [157] PLATT, M.; DRYFE, R. A.; ROBERTS, E. P. Electrodeposition of palladium nanoparticles at the liquid–liquid interface using porous alumina templates. **Electrochimica Acta**,48,3037-3046,2003.

- [158] IZQUIERDO, D.; MARTINEZ, A.; HERAS, A.; LOPEZ-PALACIOS, J.; RUIZ, V.; DRYFE, R. A., et al. Spatial scanning spectroelectrochemistry. Study of the electrodeposition of Pd nanoparticles at the liquid/liquid interface. **Analytical Chemistry**,84,5723-5730,2012.
- [159] VELICKY, M.; BRADLEY, D. F.; COOPER, A. J.; HILL, E. W.; KINLOCH, I. A.; MISHCHENKO, A., et al. Electron transfer kinetics on mono-and multilayer graphene. **ACS Nano**,8,10089-10100,2014.
- [160] GRÜNDER, Y.; MOSSELMANS, J. F. W.; SCHROEDER, S. L.; DRYFE, R. A. In Situ Spectroelectrochemistry at Free-Standing Liquid–Liquid Interfaces: UV–vis Spectroscopy, Microfocus X-ray Absorption Spectroscopy, and Fluorescence Imaging. **The Journal of Physical Chemistry C**,117,5765-5773,2013.
- [161] TOTH, P. S.; RABIU, A. K.; DRYFE, R. A. W. Controlled preparation of carbon nanotube-conducting polymer composites at the polarisable organic/water interface. **Electrochemistry Communications**,60,153-157,2015.
- [162] TOTH, P. S.; VELICKÝ, M.; RAMASSE, Q. M.; KEPAPTSOGLOU, D. M.; DRYFE, R. A. W. Symmetric and Asymmetric Decoration of Graphene: Bimetal-Graphene Sandwiches. **Advanced Functional Materials**,25,2899-2909,2015.
- [163] DING, Z.; FERMIN, D. J.; BREVET, P.-F.; GIRAULT, H. H. Spectroelectrochemical approaches to heterogeneous electron transfer reactions at the polarised water|1,2-dichloroethane interfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,458,139-148,1998.
- [164] SCHNITZLER, M. C.; OLIVEIRA, M. M.; UGARTE, D.; ZARBIN, A. J. G. One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**,381,541-548,2003.
- [165] HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Design of a Prussian Blue Analogue/Carbon Nanotube Thin-Film Nanocomposite: Tailored Precursor Preparation, Synthesis, Characterization, and Application. **Chemistry – A European Journal**,22,6643-6653,2016.
- [166] HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Cation effect on the structure and properties of hexacyanometallates-based nanocomposites: Improving cathode performance in aqueous metal-ions batteries. **Electrochimica Acta**,283,1339-1350,2018.
- [167] HUSMANN, S.; LIMA, L. F.; ROMAN, L. S.; ZARBIN, A. J. G. Photoanode for Aqueous Dye-Sensitized Solar Cells based on a Novel Multicomponent Thin Film. **ChemSusChem**,11,1238-1245,2018.
- [168] ELLIS, D.; ECKHOFF, M.; NEFF, V. D. Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 1. Voltammetric and spectral studies of the oxidation and reduction of thin films of Prussian blue. **Journal of Physical Chemistry**,85,1225-1231,1981.
- [169] HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Design of a Prussian Blue Analogue/Carbon Nanotube Thin-Film Nanocomposite: Tailored Precursor Preparation, Synthesis, Characterization, and Application. **Chemistry – A European Journal**,22,6643-6653,2016.

- [170] COUSENS, N. E. A.; KUCERNAK, A. R. Increasing the potential window of the interface between two immiscible electrolyte solutions to more than 1.2V. **Electrochemistry Communications**,13,1539-1541,2011.
- [171] GRUNDER, Y.; HO, H. L. T.; MOSSELMANS, J. F. W.; SCHROEDER, S. L. M.; DRYFE, R. A. W. Inhibited and enhanced nucleation of gold nanoparticles at the water|1,2-dichloroethane interface. **Physical Chemistry Chemical Physics**,13,15681-15689,2011.
- [172] TOTH, P. S.; DRYFE, R. A. W. Novel organic solvents for electrochemistry at the liquid/liquid interface. **Analyst**,140,1947-1954,2015.
- [173] HUNDHAMMER, B.; MÜLLER, C.; SOLOMON, T.; ALEMU, H.; HASSEN, H. Ion transfer across the water-o-dichlorobenzene interface. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**,319,125-135,1991.
- [174] MOONOOSAWMY, K. R.; KRUSE, P. To dope or not to dope: the effect of sonicating single-wall carbon nanotubes in common laboratory solvents on their electronic structure. **Journal of the American Chemical Society**,130,13417-13424,2008.
- [175] NIYOGI, S.; HAMON, M.; PEREA, D.; KANG, C.; ZHAO, B.; PAL, S., et al. Ultrasonic dispersions of single-walled carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**,107,8799-8804,2003.
- [176] TOTH, P. S.; RODGERS, A. N. J.; RABIU, A. K.; DRYFE, R. A. W. Electrochemical activity and metal deposition using few-layer graphene and carbon nanotubes assembled at the liquid–liquid interface. **Electrochemistry Communications**,50,6-10,2015.
- [177] VANÝSEK, P.; BASÁEZ RAMÍREZ, L. Interface Between Two Immiscible Liquid Electrolytes: A review. **Journal of the Chilean Chemical Society**,53,1455-1463,2008.
- [178] YU, W.-J.; HOU, P.-X.; ZHANG, L.-L.; LI, F.; LIU, C.; CHENG, H.-M. Preparation and electrochemical property of Fe₂O₃ nanoparticles-filled carbon nanotubes. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**,46,8576-8578,2010.
- [179] PAN, X.; BAO, X. Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**,6271-6281,2008.
- [180] TOTH, P. S.; RODGERS, A. N. J.; RABIU, A. K.; IBANEZ, D.; YANG, J. X.; COLINA, A., et al. Interfacial doping of carbon nanotubes at the polarisable organic/water interface: a liquid/liquid pseudo-capacitor. **Journal of Materials Chemistry A**,4,7365-7371,2016.
- [181] RABIU, A. K.; TOTH, P. S.; RODGERS, A. N.; DRYFE, R. A. Electrochemical Investigation of Adsorption of Single-Wall Carbon Nanotubes at a Liquid/Liquid Interface. **ChemistryOpen**,2016.
- [182] ROSARIO-CASTRO, B. I.; CONTÉS-DE JESÚS, E. J.; LEBRÓN-COLÓN, M.; MEADOR, M. A.; GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, I.; CABRERA, C. R. Electrochemical lithium intercalation at single-wall carbon nanotubes chemically attached to 4-aminothiophenol modified platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,704,242-248,2013.

- [183] DOMINGO, P. L.; GARCÍA, B.; LEAL, J. M. Acid–base behaviour of the ferricyanide ion in perchloric acid media. Spectrophotometric and kinetic study. **Canadian Journal of Chemistry**, 68, 228-235, 1990.
- [184] PHARR, C. M.; GRIFFITHS, P. R. Infrared spectroelectrochemical analysis of adsorbed hexacyanoferrate species formed during potential cycling in the ferrocyanide/ferricyanide redox couple. **Analytical Chemistry**, 69, 4673-4679, 1997.
- [185] HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Design of a Prussian Blue Analogue/Carbon Nanotube Thin-Film Nanocomposite: Tailored Precursor Preparation, Synthesis, Characterization, and Application. **Chemistry – A European Journal**, 2016.
- [186] CHIU, J.-Y.; YU, C.-M.; YEN, M.-J.; CHEN, L.-C. Glucose sensing electrodes based on a poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Prussian blue bilayer and multi-walled carbon nanotubes. **Biosensors and Bioelectronics**, 24, 2015-2020, 2009.
- [187] TIRLER, A. O.; PERSSON, I.; HOFER, T. S.; RODE, B. M. Is the Hexacyanoferrate (II) Anion Stable in Aqueous Solution? A Combined Theoretical and Experimental Study. **Inorganic Chemistry**, 54, 10335-10341, 2015.
- [188] DOMINGO, P. L.; GARCIA, B.; LEAL, J. M. Acid–base behaviour of the ferrocyanide ion in perchloric acid media potentiometric and spectrophotometric study. **Canadian Journal of Chemistry**, 65, 583-589, 1987.
- [189] AŠPERGĚR, S. Kinetics of the decomposition of potassium ferrocyanide in ultra-violet light. **Transactions of the Faraday Society**, 48, 617-624, 1952.
- [190] ROBIN, M. B. The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue. **Inorganic Chemistry**, 1, 337-342, 1962.
- [191] ZHANG, Y.; WEN, Y.; LIU, Y.; LI, D.; LI, J. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with Prussian blue. **Electrochemistry Communications**, 6, 1180-1184, 2004.
- [192] WANG, Y.; ALSMEYER, D. C.; MCCREERY, R. L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. **Chemistry of Materials**, 2, 557-563, 1990.
- [193] DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; SAITO, R. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. In: Langer JS, editor. Annual Review of Condensed Matter Physics, Vol 1. Palo Alto: Annual Reviews; 2010. p. 89-108.
- [194] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, 409, 47-99, 2005.
- [195] GRIFFITH, W.; TURNER, G. Raman spectra and vibrational assignments of hexacyano-complexes. **J Chem Soc A**, 858-862, 1970.
- [196] KETTLE, S. F. A.; DIANA, E.; MARCHESE, E. M. C.; BOCCALERI, E.; STANGHELLINI, P. L. The vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: the $\nu(\text{CN})$ infrared and Raman spectroscopy of Prussian blue and its analogues. **Journal of Raman Spectroscopy**, 42, 2006-2014, 2011.

- [197] GAUFRESE; TANG, N. Y. W.; LAPOINTEF; CABANAJ; NADON, M. A.; COTTENYEN, et al. Giant Raman scattering from J-aggregated dyes inside carbon nanotubes for multispectral imaging. **Nat Photon**,8,72-78,2014.
- [198] MUELLER, N. S.; HEEG, S.; KUSCH, P.; GAUFRES, E.; TANG, N. Y.; HUBNER, U., et al. Plasmonic enhancement of SERS measured on molecules in carbon nanotubes. **Faraday Discussions**,2017.
- [199] KETTLE, S. F.; ASCHERO, G. L.; DIANA, E.; ROSSETTI, R.; STANGHELLINI, P. L. The vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: Terminal cyanides. **Inorganic Chemistry**,45,4928-4937,2006.
- [200] LEZNA, R. O.; ROMAGNOLI, R.; DE TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K. Cobalt Hexacyanoferrate: Compound Stoichiometry, Infrared Spectroelectrochemistry, and Photoinduced Electron Transfer. **The Journal of Physical Chemistry B**,106,3612-3621,2002.
- [201] GIORGETTI, M.; GUADAGNINI, L.; TONELLI, D.; MINICUCCI, M.; AQUILANTI, G. Structural characterization of electrodeposited copper hexacyanoferrate films by using a spectroscopic multi-technique approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**,14,5527-5537,2012.
- [202] GOLABI, S. M.; NOOR-MOHAMMADI, F. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at cobalt hexacyanoferrate- modified glassy carbon, Pt and Au electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**,2,30-37,1998.
- [203] YANG, R.; QIAN, Z.; DENG, J. Electrochemical Deposition of Prussian Blue from a Single Ferricyanide Solution. **Journal of the Electrochemical Society**,145,2231-2236,1998.
- [204] ZHANG, D.; WANG, K.; SUN, D.; XIA, X.; CHEN, H. Potentiodynamic deposition of Prussian blue from a solution containing single component of ferricyanide and its mechanism investigation. **Journal of Solid State Electrochemistry**,7,561-566,2003.
- [205] KUMAR, S. S.; JOSEPH, J.; PHANI, K. L. Novel method for deposition of Gold-Prussian blue nanocomposite films induced by electrochemically formed gold nanoparticles: characterization and application to electrocatalysis. **Chemistry of Materials**,19,4722-4730,2007.
- [206] HU, Y.-L.; YUAN, J.-H.; CHEN, W.; WANG, K.; XIA, X.-H. Photochemical synthesis of Prussian blue film from an acidic ferricyanide solution and application. **Electrochemistry Communications**,7,1252-1256,2005.
- [207] ZHANG, D.; WANG, K.; SUN, D.; XIA, X.; CHEN, H.-Y. Ultrathin layers of densely packed Prussian blue nanoclusters prepared from a ferricyanide solution. **Chemistry of Materials**,15,4163-4165,2003.

- [208] ZHANG, D.; ZHANG, K.; YAO, Y. L.; XIA, X. H.; CHEN, H. Y. Multilayer assembly of Prussian blue nanoclusters and enzyme-immobilized poly (toluidine blue) films and its application in glucose biosensor construction. **Langmuir**,20,7303-7307,2004.
- [209] ABBASPOUR, A.; KAMYABI, M. A. Electrochemical formation of Prussian blue films with a single ferricyanide solution on gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,584,117-123,2005.
- [210] YU, H.; SHENG, Q.-L.; LI, L.; ZHENG, J.-B. Rapid electrochemical preparation of a compact and thick Prussian blue film on composite ceramic carbon electrode from single ferricyanide solution in the presence of HAuCl_4 . **Journal of Electroanalytical Chemistry**,606,55-62,2007.
- [211] KHORAMI, H. A.; BOTERO-CADAVID, J. F.; WILD, P.; DJILALI, N. Spectroscopic detection of Hydrogen peroxide with an optical fiber probe using chemically deposited Prussian blue. **Electrochimica Acta**,115,416-424,2014.
- [212] BINKS, B. P.; HOROZOV, T. S. Colloidal particles at liquid interfaces: Cambridge University Press; 2006.
- [213] NOVIANDRI, I.; BROWN, K. N.; FLEMING, D. S.; GULYAS, P. T.; LAY, P. A.; MASTERS, A. F., et al. The decamethylferrocenium/decamethylferrocene redox couple: a superior redox standard to the ferrocenium/ferrocene redox couple for studying solvent effects on the thermodynamics of electron transfer. **The Journal of Physical Chemistry B**,103,6713-6722,1999.
- [214] ZHANG, W.; JI, M.; SUN, Z.; GAFFNEY, K. J. Dynamics of solvent-mediated electron localization in electronically excited hexacyanoferrate (III). **Journal of the American Chemical Society**,134,2581-2588,2012.
- [215] ITAYA, K.; UCHIDA, I. Nature of intervalence charge-transfer bands in Prussian blues. **Inorganic Chemistry**,25,389-392,1986.
- [216] CUNNANE, V. J.; GEBLEWICZ, G.; SCHIFFRIN, D. J. Electron and ion transfer potentials of ferrocene and derivatives at a liquid-liquid interface. **Electrochimica Acta**,40,3005-3014,1995.
- [217] DAVODI, F.; TAVAKKOLI, M.; LAHTINEN, J.; KALLIO, T. Straightforward synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes as highly active bifunctional electrocatalysts for full water splitting. **Journal of Catalysis**,353,19-27,2017.
- [218] RAO, C.; VOGGU, R. Charge-transfer with graphene and nanotubes. **Materials Today**,13,34-40,2010.
- [219] LUNDGREN, C.; MURRAY, R. W. Observations on the composition of Prussian blue films and their electrochemistry. **Inorganic Chemistry**,27,933-939,1988.

- [220] RICCI, F.; AMINE, A.; PALLESCHI, G.; MOSCONE, D. Prussian Blue based screen printed biosensors with improved characteristics of long-term lifetime and pH stability. **Biosensors & Bioelectronics**,18,165-174,2003.
- [221] ITAYA, K.; UCHIDA, I.; NEFF, V. D. Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues. **Accounts of Chemical Research**,19,162-168,1986.
- [222] DOSTAL, A.; MEYER, B.; SCHOLZ, F.; SCHROEDER, U.; BOND, A. M.; MARKEN, F., et al. Electrochemical study of microcrystalline solid Prussian blue particles mechanically attached to graphite and gold electrodes: electrochemically induced lattice reconstruction. **The Journal of Physical Chemistry**,99,2096-2103,1995.
- [223] MORTIMER, R. J.; WARREN, C. P. Cyclic voltammetric studies of Prussian blue and viologens within a paper matrix for electrochromic printing applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,460,263-266,1999.
- [224] SGOBBI, L. F.; RAZZINO, C. A.; MACHADO, S. A. A disposable electrochemical sensor for simultaneous detection of sulfamethoxazole and trimethoprim antibiotics in urine based on multiwalled nanotubes decorated with Prussian blue nanocubes modified screen-printed electrode. **Electrochimica Acta**,191,1010-1017,2016.
- [225] KULEZA, P.; MALIK, M.; MIECZNIKOWSKI, K.; WOLKIEWICZ, A.; ZAMPONI, S.; BERRETTONI, M., et al. Countercation-Sensitive Electrochromism of Cobalt Hexacyanoferrate Films. **Journal of the Electrochemical Society**,143,L10-L12,1996.
- [226] SU, D.; MCDONAGH, A.; QIAO, S. Z.; WANG, G. High-Capacity Aqueous Potassium-Ion Batteries for Large-Scale Energy Storage. **Advanced Materials (Weinheim, Germany)**,29,1604007,2017.
- [227] WU, X.; JIAN, Z.; LI, Z.; JI, X. Prussian white analogues as promising cathode for non-aqueous potassium-ion batteries. **Electrochemistry Communications**,77,54-57,2017.
- [228] ZHANG, C.; XU, Y.; ZHOU, M.; LIANG, L.; DONG, H.; WU, M., et al. Potassium Prussian Blue Nanoparticles: A Low-Cost Cathode Material for Potassium-Ion Batteries. **Advanced Functional Materials**,27,1604307,2017.
- [229] JAIN, A.; TRIPATHI, S. Nano-porous activated carbon from sugarcane waste for supercapacitor application. **Journal of Energy Storage**,4,121-127,2015.
- [230] Activated Carbon for EDLC. Disponível em: http://www.yhcarbon.com/index.php? m=mod_product& a=view&p id=188. Último acesso: 25 July2018.
- [231] YE, H.; WANG, Y.; ZHAO, F.; HUANG, W.; HAN, N.; ZHOU, J., et al. Iron-based sodium-ion full batteries. **Journal of Materials Chemistry A**,4,1754-1761,2016.

- [232] NOSSOL, E.; NOSSOL, A. B. S.; ZARBIN, A. J. G.; BOND, A. M. Carbon nanotube/Prussian blue nanocomposite film as a new electrode material for environmental treatment of water samples. **RSC Advances**,3,5393-5400,2013.
- [233] NOSSOL, E.; SOUZA, V. H.; ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotube/Prussian blue thin films as cathodes for flexible, transparent and ITO-free potassium secondary battery. **Journal of Colloid and Interface Science**,478,107-116,2016.
- [234] SCHMIDT, A.; HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotube thin films modified with a mixture of Prussian blue and ruthenium purple: combining materials and properties. **Journal of Solid State Electrochemistry**,22,2003-2012,2018.
- [235] GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. Spectrophotometric study of the formation of iron (III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. **Water Research**,33,2929-2936,1999.
- [236] DING, Y.; GU, G.; XIA, X.-H. Electrochemical deposition and mechanism investigation of Prussian blue on graphic carbon paste electrode from an acidic ferricyanide solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**,12,553-558,2008.
- [237] SCHARIFKER, B.; HILLS, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. **Electrochimica Acta**,28,879-889,1983.
- [238] WALSH, F. C. The Kinetics of Electrode Reactions: Part II—Mass Transfer and Mixed Control. **Transactions of the IMF**,70,95-99,1992.
- [239] RODRIGUES, S.; SHUKLA, A.; MUNICHANDRAIAH, N. A cyclic voltammetric study of the kinetics and mechanism of electrodeposition of manganese dioxide. **Journal of Applied Electrochemistry**,28,1235-1241,1998.
- [240] NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Wiley Online Library; 1978.
- [241] JIANG, P.; SHAO, H.; CHEN, L.; FENG, J.; LIU, Z. Ion-selective copper hexacyanoferrate with an open-framework structure enables high-voltage aqueous mixed-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**,5,16740-16747,2017.
- [242] KELLY, M. T.; ARBUCKLE-KEIL, G. A.; JOHNSON, L. A.; SU, E. Y.; AMOS, L. J.; CHUN, J. K., et al. Nickel ferrocyanide modified electrodes as active cation-exchange matrices: real time XRD evaluation of overlayer structure and electrochemical behavior. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,500,311-321,2001.
- [243] DOSTAL, A.; KAUSCHKA, G.; REDDY, S. J.; SCHOLZ, F. Lattice contractions and expansions accompanying the electrochemical conversions of Prussian blue and the reversible and irreversible insertion of rubidium and thallium ions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,406,155-163,1996.
- [244] BLEUZEN, A.; LOMENECH, C.; ESCAX, V.; VILLAIN, F.; VARRET, F.; CARTIER DIT MOULIN, C., et al. Photoinduced Ferrimagnetic Systems in Prussian Blue Analogues

- $\text{Cl}_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ (Cl = Alkali Cation). 1. Conditions to Observe the Phenomenon. **Journal of the American Chemical Society**, 122, 6648-6652, 2000.
- [245] ABE, T.; TODA, G.; TAJIRI, A.; KANEKO, M. Electrochemistry of ferric ruthenocyanide (Ruthenium Purple), and its electrocatalysis for proton reduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 510, 35-42, 2001.
- [246] ITAYA, K.; ATAKA, T.; TOSHIMA, S. Electrochemical preparation of a Prussian blue analog: iron-ruthenium cyanide. **Journal of the American Chemical Society**, 104, 3751-3752, 1982.
- [247] RAZMI, H.; HEIDARI, K. Electroless immobilization and electrochemical characteristics of nickel hexacyanoruthenate film at an aluminum substrate. **Electrochimica Acta**, 51, 1293-1303, 2006.
- [248] MALIK, M. A.; KULESZA, P. J.; MARASSI, R.; NOBILI, F.; MIECZNIKOWSKI, K.; ZAMPONI, S. Countercation intercalation and kinetics of charge transport during redox reactions of nickel hexacyanoferrate. **Electrochimica Acta**, 49, 4253-4258, 2004.
- [249] KULESZA, P. J.; MALIK, M. A.; ZAMPONI, S.; BERRETTONI, M.; MARASSI, R. Electrolyte-cation-dependent coloring, electrochromism and thermochromism of cobalt(II) hexacyanoferrate(III, II) films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 397, 287-292, 1995.
- [250] YANG, C.-F.; WANG, Q.; YI, C.-Y.; ZHAO, J.-H.; FANG, J.; SHEN, W.-G. Electrochemical properties of nanostructured cobalt hexacyanoferrate containing K^+ and Cs^+ synthesized in water-in-oil AOT reverse microemulsions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 674, 30-37, 2012.
- [251] MAŽEIKIENĖ, R.; NIAURA, G.; MALINAUSKAS, A. Electrochemical redox processes at cobalt hexacyanoferrate modified electrodes: An in situ Raman spectroelectrochemical study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 719, 60-71, 2014.
- [252] CHEN, S.-M. Characterization and electrocatalytic properties of cobalt hexacyanoferrate films. **Electrochimica Acta**, 43, 3359-3369, 1998.
- [253] ZAMPONI, S.; GIORGETTI, M.; BERRETTONI, M.; KULESZA, P. J.; COX, J. A.; KIJAK, A. M. Cobalt hexacyanoferrate in PAMAM-doped silica matrix: 1. Solid state electrochemistry and thermochromism. **Electrochimica Acta**, 51, 118-124, 2005.
- [254] WOJDEŁ, J. First principles calculations on the influence of water-filled cavities on the electronic structure of Prussian Blue. **Journal of Molecular Modeling**, 15, 567-572, 2009.
- [255] WEIDINGER, D.; BROWN, D. J.; OWRUTSKY, J. C. Transient absorption studies of vibrational relaxation and photophysics of Prussian blue and ruthenium purple nanoparticles. **Journal of Chemical Physics**, 134, 124510, 2011.
- [256] BOTULINSKI, A.; BUCHLER, J. W.; LEE, Y. J.; SCHEIDT, W. R.; WICHOLAS, M. Metal complexes with tetrapyrrole ligands. 49. Solid-state and solution structures of iron(III) porphodimethenes. Effects of steric hindrance. **Inorganic Chemistry**, 27, 927-933, 1988.

- [257] WEIDINGER, D.; BROWN, D. J.; OWRUTSKY, J. C. Transient absorption studies of vibrational relaxation and photophysics of Prussian blue and ruthenium purple nanoparticles. **The Journal of Chemical Physics**,134,124510,2011.
- [258] GRIFFITH, W. P.; TURNER, G. T. Raman spectra and vibrational assignments of hexacyano-complexes. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**,858-862,1970.
- [259] CHEN, L.; SHAO, H.; ZHOU, X.; LIU, G.; JIANG, J.; LIU, Z. Water-mediated cation intercalation of open-framework indium hexacyanoferrate with high voltage and fast kinetics. **Nature Communications**,7,11982,2016.
- [260] HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. Design of a Prussian Blue Analogue/Carbon Nanotube Thin-Film Nanocomposite: Tailored Precursor Preparation, Synthesis, Characterization, and Application. **Chemistry—A European Journal**,2016.
- [261] BERRETTONI, M.; GIORGETTI, M.; ZAMPONI, S.; CONTI, P.; RANGANATHAN, D.; ZANOTTO, A., et al. Synthesis and Characterization of Nanostructured Cobalt Hexacyanoferrate. **The Journal of Physical Chemistry C**,114,6401-6407,2010.
- [262] DE TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K.; LEZNA, R. O. Electrochemical impedance spectroscopy and UV–vis reflectance spectroelectrochemistry of cobalt hexacyanoferrate films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,587,42-55,2006.
- [263] GARJONYTE, R.; MALINAUSKAS, A. Operational stability of amperometric hydrogen peroxide sensors, based on ferrous and copper hexacyanoferrates. **Sensors and Actuators B: Chemical**,56,93-97,1999.
- [264] NEIVA, E. G.; OLIVEIRA, M. M.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO, L. H., Jr.; ZARBIN, A. J. One material, multiple functions: graphene/Ni(OH)₂ thin films applied in batteries, electrochromism and sensors. **Sci Rep**,6,33806,2016.
- [265] LIU, Y.; QIAO, Y.; ZHANG, W.; LI, Z.; JI, X.; MIAO, L., et al. Sodium storage in Na-rich Na_xFeFe(CN)₆ nanocubes. **Nano Energy**,12,386-393,2015.
- [266] ZHAO, F.; WANG, Y.; XU, X.; LIU, Y.; SONG, R.; LU, G., et al. Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles as a high-rate and ultra-stable supercapacitor electrode material. **ACS Applied Materials & Interfaces**,6,11007-11012,2014.
- [267] WANG, L.; LU, Y.; LIU, J.; XU, M.; CHENG, J.; ZHANG, D., et al. A Superior Low-Cost Cathode for a Na-Ion Battery. **Angewandte Chemie, International Edition**,52,1964-1967,2013.
- [268] BIE, X.; KUBOTA, K.; HOSAKA, T.; CHIHARA, K.; KOMABA, S. Synthesis and electrochemical properties of Na-rich Prussian blue analogues containing Mn, Fe, Co, and Fe for Na-ion batteries. **Journal of Power Sources**,378,322-330,2018.

- [269] WANG, J.; MI, C.; NIE, P.; DONG, S.; TANG, S.; ZHANG, X. Sodium-rich iron hexacyanoferrate with nickel doping as a high performance cathode for aqueous sodium ion batteries. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 818, 10-18, 2018.
- [270] LEE, J. H.; ALI, G.; KIM, D. H.; CHUNG, K. Y. Metal-Organic Framework Cathodes Based on a Vanadium Hexacyanoferrate Prussian Blue Analogue for High-Performance Aqueous Rechargeable Batteries. **Advanced Energy Materials**, 7, 1601491, 2017.
- [271] YUE, Y.; BINDER, A. J.; GUO, B.; ZHANG, Z.; QIAO, Z. A.; TIAN, C., et al. Mesoporous Prussian Blue Analogues: Template-Free Synthesis and Sodium-Ion Battery Applications. **Angewandte Chemie, International Edition**, 53, 3134-3137, 2014.
- [272] CAO, K.; JIN, T.; YANG, L.; JIAO, L. Recent progress in conversion reaction metal oxide anodes for Li-ion batteries. **Materials Chemistry Frontiers**, 1, 2213-2242, 2017.
- [273] POIZOT, P.; LARUELLE, S.; GRUGEON, S.; DUPONT, L.; TARASCON, J. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. **Nature**, 407, 496, 2000.
- [274] REDDY, M.; SUBBA RAO, G.; CHOWDARI, B. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. **Chemical Reviews (Washington, DC, United States)**, 113, 5364-5457, 2013.
- [275] WU, Z.-S.; REN, W.; WEN, L.; GAO, L.; ZHAO, J.; CHEN, Z., et al. Graphene anchored with Co₃O₄ nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance. **ACS Nano**, 4, 3187-3194, 2010.
- [276] WANG, H.; MAO, N.; SHI, J.; WANG, Q.; YU, W.; WANG, X. Cobalt oxide-carbon nanosheet nanoarchitecture as an anode for high-performance lithium-ion battery. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 7, 2882-2890, 2015.
- [277] WANG, J. Z.; ZHONG, C.; WEXLER, D.; IDRIS, N. H.; WANG, Z. X.; CHEN, L. Q., et al. Graphene-encapsulated Fe₃O₄ nanoparticles with 3D laminated structure as superior anode in lithium ion batteries. **Chemistry—A European Journal**, 17, 661-667, 2011.
- [278] ZHAN, L.; WANG, Y.; QIAO, W.; LING, L.; YANG, S. Hollow carbon spheres with encapsulation of Co₃O₄ nanoparticles as anode material for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, 78, 440-445, 2012.
- [279] TAN, B.; WU, Y. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO₂ nanoparticle/nanowire composites. **The Journal of Physical Chemistry B**, 110, 15932-15938, 2006.
- [280] LI, S.-L.; JIANG, K.-J.; SHAO, K.-F.; YANG, L.-M. Novel organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**, 2792-2794, 2006.

- [281] KANG, S. H.; KIM, J.-Y.; KIM, Y.; KIM, H. S.; SUNG, Y.-E. Surface modification of stretched TiO₂ nanotubes for solid-state dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, 111, 9614-9623, 2007.
- [282] ZHAO, Z.; LI, Z.; ZOU, Z. Understanding the interaction of water with anatase TiO₂ (101) surface from density functional theory calculations. **Physics Letters A**, 375, 2939-2945, 2011.
- [283] LI, R.-Z.; XU, H.-G.; CAO, G.-J.; XU, X.-L.; ZHENG, W.-J. Interaction of TiO₂ with water: Photoelectron spectroscopy and density functional calculations. **The Journal of Chemical Physics**, 139, 184303, 2013.
- [284] OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, 7, 321-324, 1978.
- [285] AGO, H.; KUGLER, T.; CACIALLI, F.; SALANECK, W. R.; SHAFFER, M. S.; WINDLE, A. H., et al. Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, 103, 8116-8121, 1999.
- [286] ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, 104, 3481-3487, 2000.
- [287] TANG, H.; PRASAD, K.; SANJINES, R.; SCHMID, P.; LEVY, F. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. **Journal of Applied Physics**, 75, 2042-2047, 1994.
- [288] PARK, N.-G.; VAN DE LAGEMAAT, J.; FRANK, A. Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO₂ solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, 104, 8989-8994, 2000.
- [289] HURUM, D. C.; AGRIOS, A. G.; GRAY, K. A.; RAJH, T.; THURNAUER, M. C. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. **The Journal of Physical Chemistry B**, 107, 4545-4549, 2003.
- [290] LI, G.; RICHTER, C. P.; MILOT, R. L.; CAI, L.; SCHMUTTENMAER, C. A.; CRABTREE, R. H., et al. Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells. **Dalton Transactions**, 10078-10085, 2009.
- [291] CHANG, H.; SU, H.-T.; CHEN, W.-A.; HUANG, K. D.; CHIEN, S.-H.; CHEN, S.-L., et al. Fabrication of multilayer TiO₂ thin films for dye-sensitized solar cells with high conversion efficiency by electrophoresis deposition. **Solar Energy**, 84, 130-136, 2010.
- [292] JANG, S.-R.; VITTAL, R.; KIM, K.-J. Incorporation of functionalized single-wall carbon nanotubes in dye-sensitized TiO₂ solar cells. **Langmuir**, 20, 9807-9810, 2004.
- [293] PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for x-ray particle size determination. **Physical review**, 56, 978-982, 1939.

- [294] BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A. Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. **Accounts of Chemical Research**,42,1819-1826,2009.
- [295] MACHT, B.; TURRION, M.; BARKSCHAT, A.; SALVADOR, P.; ELLMER, K.; TRIBUTSCH, H. Patterns of efficiency and degradation in dye sensitization solar cells measured with imaging techniques. **Solar Energy Materials and Solar Cells**,73,163-173,2002.
- [296] KITAMURA, T.; OKADA, K.; MATSUI, H.; TANABE, N. Durability of dye-sensitized solar cells and modules. **Journal of Solar Energy Engineering**,132,021105,2010.
- [297] HARDEE, K. L.; BARD, A. J. Semiconductor electrodes V. The application of chemically vapor deposited iron oxide films to photosensitized electrolysis. **Journal of the Electrochemical Society**,123,1024-1026,1976.
- [298] CANESTRARO, C. D.; SCHNITZLER, M. C.; ZARBIN, A. J. G.; DA LUZ, M. G. E.; ROMAN, L. S. Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement. **Applied Surface Science**,252,5575-5578,2006.
- [299] KLAHR, B. M.; MARTINSON, A. B.; HAMANN, T. W. Photoelectrochemical investigation of ultrathin film iron oxide solar cells prepared by atomic layer deposition. **Langmuir**,27,461-468,2010.

ANEXO I - INFORMAÇÕES ACADÊMICAS**I. REALIZAÇÃO DE DISCIPLINAS**

Código	Disciplina	Créditos	Conceito
CQ781	Prática de Docência em Química	1	A
CQ794	Seminários C	2	A
CQ795	Seminários D	2	A
CQ736	Tópicos Especiais em Química II – Físico-Química Avançada	4	A
CQ824	Métodos Eletroquímicos de Análise	4	A
CQ736B	Tópicos Especiais em Química II - Metodologia Científica e Redação Acadêmica/Científica	4	A
TEM730	Microscopia em Ciências dos Materiais	4	A

ANEXO II - PRODUÇÃO CIENTÍFICA

I. PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E EVENTOS

1. 16th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry. Angra dos Reis, Março/2015.
2. 38ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, Maio/2015.
3. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Agosto/2015.
4. 39ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. Goiânia, Maio/2016.
5. I Congresso de Biotecnologia Sustentável na Biodiversidade Amazônica. Manaus, Outubro/2016.
6. 6º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono. Curitiba, Novembro/2016.
7. ECS Northwest Student Chapter Conference. Liverpool – UK, Junho/2017.
8. Postgraduate Summer Research Showcase. Manchester – UK, Junho/2017.
9. E-MRS Fall Meeting 2017. Varsóvia – Polônia, Setembro/2017.
10. 40ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. Foz do Iguaçu, Maio/2018.

II. APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSO

1. HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Carbon Nanotubes Prussian Blue Analogues Thin Films Nanocomposites: Multifunctional Materials. 16th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry. 2015. (Oral)
2. HUSMANN, S.; MONTEIRO, N. E.; ROMAN, L. S.; ZARBIN, A. J. G. Aldo J. G. Carbon Nanotubes/TiO₂/Prussian Blue thin films nanocomposites: synthesis, characterization and application as photovoltaic materials. 38ª RASBQ. 2015. (Pôster)
3. HUSMANN, S.; DE SOUZA, V. H. R.; NEIVA, E. G. C.; LOPES, L. C.; LISBOA, F.; SALVATIERRA, R. V.; ZARBIN, A. J. G. Flexible, Transparent and Thin Electrodes of Carbon Nanomaterials For Electrochemical Applications. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE) 2015. (Oral)
4. HUSMANN, S.; ZARBIN, A.J.G. Cation effect on Prussian blue and analogues electrodeposition: structure, stability and application as electrodes for batteries. 39ª RASBQ. 2016 (Pôster)
5. PEREIRA, J. C.; KRASINSKI, A. L.; HUSMANN, S.; MOLIN, F.; OLIVEIRA, M. M. Crescimento de AuNPs em substrato de sílica, funcionalizadas com grupo orgânico para aplicação em sensores ópticos. 39ª RASBQ. 2016 (Pôster)

6. SCHMIDT, A.; HUSMANN, S.; ZARBIN, A.J.G. Prussian blue/ruthenium purple/carbon nanotubes thin films: synthesis and characterization. 39^a RASBQ. 2016 (Pôster)
7. HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Efeito do cátion na estrutura e propriedades de hexacianometalatos sobre filmes de NTC. 6^o Encontro do INCT Nanocarbono. 2016 (Pôster)
8. HUSMANN, SAMANTHA; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono e hexacianometalatos: materiais multifuncionais. I Congresso de Biotecnologia Sustentável na Biodiversidade Amazônica. 2016 (Oral)
9. ZARBIN, A. J. G.; SALVATIERRA, R. V.; DOMINGUES, S. H.; SOUZA, V. H. R.; LOPES, L. C.; CIVIDINI, E. G. N.; FONSACA, J. E.; HUSMANN, S.; ORTH, ELISA S.; OLIVEIRA, M. M. Total Chemical Synthesis of Graphene and Graphene/Polymer Nanocomposites. ChemOnTubes 2016. (Oral)
10. SCHMIDT, A.; HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotubes thin films modified with a mixture of Prussian blue and ruthenium purple: synthesis, characterization and application as electrochemical sensor. IUPAC 49th General Assembly. 2017 (Pôster)
11. HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Cation effect on structure and properties of hexacyanometallates: improving battery cathode applications. E-MRS Fall Meeting 2017. (Pôster)
12. HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotubes/Prussian blue analogues materials for sensors and energy applications. ChemOnTubes 2018 (Oral)
13. HUSMANN, S.; BOOTH, S. G.; DRYFE, R.; ZARBIN, A. J. G. Electrodeposition of Prussian Blue/Carbon Nanotubes Composites at a Liquid-Liquid Interface. 41^a RASBQ, 2018 (Pôster)
14. SCHMIDT, A.; HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Thin films of ternary nanocomposites between carbon nanotubes, Prussian blue and polyaniline. 41^a RASBQ, 2018 (Pôster)

III. ARTIGOS

1. HUSMANN, S., ORTH, E. S., Ensino da Tensão Superficial na Graduação Através de Experimentos Fáceis que não Requerem Infraestrutura Laboratorial. Revista Virtual de Química, v. 7, p.823-834, 2015.

2. HUSMANN, S., ZARBIN, A. J. G., Multifunctional carbon nanotubes/ruthenium purple thin films: preparation, characterization and study of application as sensors and electrochromic materials. *Dalton Transactions*, v. 44, p.5985-5995, 2015.
3. SOUZA, V., HUSMANN, S., NEIVA, E., LISBOA, F., LOPES, L., SALVATIERRA, R., ZARBIN, A. J. G., Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications. *Electrochimica Acta*, v.197, p. 200-209, 2015.
4. HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Design of a Prussian blue analogue/carbon nanotube thin film nanocomposite: tailored precursor preparation, synthesis, characterization and application. *Chemistry: a European Journal*, v. 22, p. 6643-6653, 2016.
5. HUSMANN, S.; BOOTH, S. G.; ZARBIN, A. J. G.; DRYFE, R. A. W. Electrodeposition of Prussian Blue/Carbon Nanotubes Composites at a Liquid-Liquid Interface. *J. Braz. Chem. Soc.* v.29, p.130-139, 2018.
6. HUSMANN, S.; LIMA, L. F.; ROMAN, L. S.; ZARBIN, A. J. G. Photoanode for aqueous dye-sensitized solar cells based on a novel multicomponent thin film. *ChemSusChem*. v. 11, p. 1238-1245, 2018.
7. SCHMIDT, A.; HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotubes thin films modified with a mixture of Prussian blue and ruthenium purple: combining materials and properties. *J. Solid State Electrochem.* v. 22, p.2003-2012, 2018.
8. HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Cation effect on the structure and properties of hexacyanometallates-based nanocomposites: improving cathode performance in aqueous metal-ions batteries. *Electrochim. Acta*. V.283, p.1339-1350, 2018
9. HUSMANN, S.; ORTH, E. S.; ZARBIN, A. J. G. Mechanistic insight of the electrodeposition of Prussian blue over carbon nanotubes thin films: multi-techniques and kinetic studies. (submetido)
10. HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G.; DRYFE, R. A. W. Fast preparation of Prussian blue/carbon nanotubes thin films at liquid-liquid interface for energy storage devices. (em processo de submissão)
11. MARTINS, J. B.; HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G.; ROCCO, M. L. Spectroscopic investigation on Prussian blue and analogues electrodeposited over carbon nanotubes thin films. (em processo de submissão)
12. LOPES, L. C.; HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Graphene chemically synthesized at liquid-liquid interface as precursor of Prussian blue multifunctional composite. (em processo de escrita)

IV. PRÊMIOS

1. Menção Honrosa no trabalho apresentado oralmente no XX SIBEE. 2015
2. Finalista do I Prêmio Cientista e Empreendedor do ano Instituto Nanocell. 2016.
3. 3º lugar do 1º Prêmio Metrohm Young Chemist Award Brasil. 2018.

V. OUTROS

Organização de evento: 6º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, Curitiba, 2016.